

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COPEQ - COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM
PROCESSOS QUÍMICOS

DANIEL VIANEY CARDOSO

**PRODUÇÃO DE UM FILME SOBREPOSTO DE PET/PVB COM
PROPRIEDADES DE CONTENÇÃO DA RADIAÇÃO UV
AVALIADO ATRAVÉS DA FOTO ESTABILIDADE DE NIFEDIPINO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2021

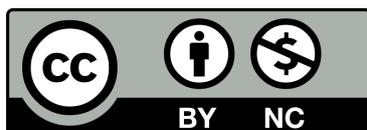
DANIEL VIANEY CARDOSO

**PRODUÇÃO DE UM FILME SOBREPOSTO DE PET/PVB COM
PROPRIEDADES DE CONTENÇÃO DA RADIAÇÃO UV
AVALIADO ATRAVÉS DA FOTO ESTABILIDADE DE NIFEDIPINO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a COPEQ -
Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como
requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo
em Processos Químicos.

Orientador: Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar
Professora, Doutora

TOLEDO
2021



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que seja atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença. Para ver uma cópia desta licença, visite <<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>>

DANIEL VIANEY CARDOSO

**PRODUÇÃO DE UM FILME SOBREPOSTO DE PET/PVB COM
PROPRIEDADES DE CONTENÇÃO DA RADIAÇÃO UV
AVALIADO ATRAVÉS DA FOTO ESTABILIDADE DE NIFEDIPINO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a COPEQ - Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Trabalho aprovado pela banca examinadora¹. Toledo, 30 de novembro de 2021.

**Prof^a Dr^a Kelen Menezes Flores
Rossi De Aguiar**
UTFPR, câmpus Toledo
Orientador

Prof Dr Ricardo Fiore Zara
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

Prof Dr Ernesto Osvaldo Wrasse
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

¹A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos.

RESUMO

CARDOSO, Daniel Vianey. PRODUÇÃO DE UM FILME SOBREPOSTO DE PET/PVB COM PROPRIEDADES DE CONTENÇÃO DA RADIAÇÃO UV AVALIADO ATRAVÉS DA FOTO ESTABILIDADE DE NIFEDIPINO. 2021. 73 f. Trabalho de Conclusão de Curso – COPEQ - Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2021.

A demanda por novos materiais de embalagem com características mais específicas, a exemplo a transparência e a contenção da radiação ultravioleta (UV), vem aumentando nos últimos anos. Uma grande consumidora desta tecnologia é a indústria farmacêutica, pois necessita de materiais com estas características. Visando diminuir custo no desenvolvimento de novos materiais, uma alternativa é o revestimento sobreposto utilizando polímeros já conhecidos, sendo que ao menos um dos polímeros a serem utilizados, possua ou possa ser adicionado uma característica específica desejada. Foi avaliado através de cálculos *Dependent Time Density Functional Theory* (DT-DFT) as transições eletrônicas e seus orbitais moleculares de fronteira envolvidos, afim de demonstrar as propriedades fotofísicas que fornecem estabilidade a radiação UV nos absorvedores. Desenvolveu-se um filme com potencial utilização como material para embalagem com capacidade de contenção da radiação UV na faixa testada (190 a 400 nm), o qual apresentou proteção completa nas condições testadas na faixa de 377 a 388 nm, representando 94 a 97 % da faixa proposta, além de manter as características de um material transparente, com uma pequena absorção na região do Visível (VIS) até 422 nm e transmitância (T) média na mesma região de aproximadamente 85 %. O filme se manteve estável após um ciclo em câmara de fotoestabilidade e quando avaliado a efetividade do filme como um material de embalagem através do decaimento de matéria ativa de uma solução de nifedipino (NIF), obteve-se um decaimento para o filme de 0,27 mm de apenas 9,60 %, quando comparado com a amostra controle (recoberta com alumínio), ou seja, uma elevada proteção quando comparado aos filmes sem absorvedores. Pode-se inferir, portanto, que o filme sobreposto de PET/PVB com absorvedores UV é eficiente em conter uma grande parcela da radiação UV e mantém as características de um material transparente.

Palavras-chave: Filme protetor de radiação UV; transição eletrônica; DT-DFT; Absorvedores de radiação UV.

ABSTRACT

CARDOSO, Daniel Vianey. PRODUCTION OF A PET/PVB SURFACE FILM WITH UV RADIATION CONTENT PROPERTIES AND ASSESSED BY PHOTOSTABILITY OF NIFEDIPINE. 2021. 73 f. Trabalho de Conclusão de Curso – COPEQ - Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2021.

The demand for new packaging materials with more specific characteristics, such as transparency and containment of ultraviolet (UV) radiation, has been increasing in recent years. A great consumer of this technology is the pharmaceutical industry, as it needs materials with these characteristics. Aiming to reduce cost in the development of new materials, an alternative is the superimposed coating using polymers already known, and at least one of the polymers to be used has or can be added a specific desired characteristic. It was evaluated through Dependent Time Density Functional Theory (DT-DFT) calculations the electronic transitions and their involved boundary molecular orbitals, in order to demonstrate the photophysical properties that provide stability to UV radiation in absorbers. A film was developed with potential use as a packaging material capable of containing UV radiation in the tested range (190 to 400 nm), which presented complete protection under the conditions tested in the range from 377 to 388 nm, representing 94 to 97 % of the proposed range, in addition to maintaining the characteristics of a transparent material, with a small absorption in the visible region (VIS) up to 422 nm and average transmittance (T) in the same region of approximately 85 %. The film remained stable after a cycle in a photostability chamber and when the effectiveness of the film as a packaging material was evaluated through the decay of active matter from a solution of nifedipine (NIF), a decay for the film of 0.27 mm of only 9.60 %, when compared to the control sample (coated with aluminum), that is, a high protection when compared to films without absorbers. It can be inferred, therefore, that the PET/PVB overlay film with UV absorbers is efficient in containing a large portion of UV radiation and maintains the characteristics of a transparent material.

Keywords: UV radiation protective film; electronic transition; DT-DFT; UV radiation absorbers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da molécula de propeno que possui dupla ligação reativa formando polipropileno.	18
Figura 2 – Representação das formas isoméricas de encadeamento possíveis das unidades monoméricas.	19
Figura 3 – Representação das taticidades possíveis das cadeias poliméricas.	19
Figura 4 – Representação simplificada das conformações que as cadeias poliméricas podem admitir, (a) cadeias lineares, (b) cadeias ramificadas e (c) cadeias com ligações cruzadas.	20
Figura 5 – Representação da etapa de policondensação do bis-2-hidroxietiltereftalato em PET e etileno glicol.	21
Figura 6 – Representação da obtenção do monômero do APV a partir do PVA em alcoólize básica.	21
Figura 7 – Representação da obtenção do monômero do PVB a partir do monômero de APV e da molécula de butiraldeído em solução ácida fraca.	22
Figura 8 – Representação do terpolímero de PVB.	22
Figura 9 – Representação da formação da matriz semirrígida formando uma estrutura independente.	23
Figura 10 – Representação de um <i>blister</i> acondicionando um medicamento.	24
Figura 11 – Representação das moléculas (A) benzofenona, (B) (2,4-dihidróxibenzofenona, (C) 2,2',4,4'- tetrahidróxibenzofenona, (D) dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato (DHHB). As moléculas (B, C e D), são derivadas de benzofenona (A).	26
Figura 12 – Representação dos níveis de energia com os orbitais de fronteira HOMO e LUMO, com as representações das possíveis transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado.	27
Figura 13 – Representação do diagrama de Jablónski, que representa os estados de energia de uma molécula genérica e as possíveis transições de estado entre elas.	28
Figura 14 – Representação do gradiente de energia de uma geometria otimizada e não otimizada.	31
Figura 15 – Representação do (b) NIF e dos principais produtos de degradação o (a) Nitrosfenilpiridina (NITS) e (c) Nitrofenilpiridina (NITF).	34
Figura 16 – Foto do aparato criado para acomodar o vial (com solução de NIF) e o filme de PET/PVB sem absorvedores UV de $40 \mu\text{L cm}^{-2}$	40
Figura 17 – Numeração dos átomos da molécula de Benzofenona.	41
Figura 18 – Numeração dos átomos da molécula de DHHB.	43
Figura 19 – Numeração dos átomos da molécula de Dietileno tereftalato.	44

Figura 20 – Numeração dos átomos da molécula do terpolímero de PVB.	45
Figura 21 – Espectro UV experimental e linhas de transição da Benzofenona	46
Figura 22 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pelas transições $S_0 \rightarrow S_4$ e $S_0 \rightarrow S_1$; (A) Homo -2, (B) Homo -3, (C) Lumo, (D) Homo -4, (E) Homo.	48
Figura 23 – Espectro UV experimental e linhas de transição experimentais do DHHB	50
Figura 24 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pelas transições $S_0 \rightarrow S_1$; (A) Homo, (B) Lumo.	51
Figura 25 – Representação da conjugação entre o anel e o substituinte.	52
Figura 26 – Espectro UV experimental e linhas de transição do Dietileno tereftalato	53
Figura 27 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pelas transições $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$; (A) Homo -1, (B) Homo, (C) Lumo.	55
Figura 28 – Espectro UV experimental e linhas de transição do PVB.	56
Figura 29 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pela transição $S_0 \rightarrow S_1$; (A) Homo, (B) Lumo +1, (C) Lumo +2.	57
Figura 30 – Representação dos valores de e^{-V} teóricos <i>versus</i> experimentais.	58
Figura 31 – Foto de um gabarito onde a solução polimérica foi depositada, gabarito de corte para retirada das irregularidades das bordas e filme finalizado (Filme de PVB com absorvedores UV de $40 \mu\text{L cm}^{-2}$).	59
Figura 32 – Transmitância dos filmes de PVB antes e após a câmara de fotoestabilidade.	62
Figura 33 – Transmitância dos filmes de PET/PVB antes e após a câmara de fotoestabilidade.	63
Figura 34 – Curva de calibração de NIF.	64
Figura 35 – Cromatograma da solução teste do filme de $60 \mu\text{L cm}^{-2}$ de PET/PVB com absorvedores.	65
Figura 36 – Fotoestabilidade do nifedipino nos filmes de PET/PVB.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Subdivisão da radiação UV	25
Tabela 2 – Representação de alguns cromóforos juntamente com suas respectivas transições eletrônicas, seus λ de absorvância e a intensidade da absorção.	29
Tabela 3 – Massa em mg de cada solução Polimérica.	37
Tabela 4 – Preparação dos corpos de prova em $\mu\text{L cm}^{-2}$	37
Tabela 5 – Concentrações e diluições para curva de calibração de NIF.	39
Tabela 6 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico e experimentais da molécula de benzofenona.	42
Tabela 7 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico da molécula de DHHB.	43
Tabela 8 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico e experimentais da molécula do Monômero do polietileno tereftalato (Dietilelo tereftalato) e da estrutura cristalina do PET.	44
Tabela 9 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico da molécula do PVB.	45
Tabela 10 – Valores de λ e suas energias em e^{-V} para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos	47
Tabela 11 – Valores de λ e suas energias em e^{-V} para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos	50
Tabela 12 – Valores de λ e suas energias em e^{-V} para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos	54
Tabela 13 – Valores de λ e suas energias em e^{-V} para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos	57
Tabela 14 – Espessuras dos filmes de PVB.	60
Tabela 15 – Espessuras dos filmes sobrepostos de PET/PVB.	60
Tabela 16 – Avaliação do filme como embalagem fotoprotetora	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Absorvância
APV	Álcool Polivinílico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
Cm	Centímetro
COC	Copolímero de olefinas cíclicas
COD	<i>Crystallography open database</i>
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
CSD	<i>Cambridge structural database</i>
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DFT	<i>Density functional theory</i>
DHHB	Benzoato de dietilamino hidroxibenzoil hexil
DPR	Desvio padrão relativo
DT-DFT	<i>Dependent taimé - density functional theory</i>
ESHT	<i>Excited state hydrogen transfer</i>
FM	Fase móvel
GAF	<i>General AMBER force field</i>
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>
HF	Hartree Focker
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
Hz	Hertz
IC	Conversão interna
IFA	Insumo Farmacêutico Ativo

K	Kelvin
LDA	<i>Local density approximation</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
Min	Minuto
ML	Mililitro
MM	Mecânica molecular
Mm	Milimetro
MMFF	<i>Merck Molecular Force Field</i>
NIF	Nifedipino
NITF	Nitrofenilpiridina
NITS	Nitrosofenilpiridina
Nm	Nanômetro
OM	Orbital molecular
OPA	Poliamida orientada
P.A	Pronto para Análise
PET	Polietileno tereftalato
PVA	Polivinil acetato
PVB	Polivinil butiral
PVC	Polivinil cloreto
PVDC	Polivinilideno cloreto
PVDF	Polivinildieno fluoreto
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SQR	Substancia química de referência
STO	<i>Orbital Slater</i>
<i>T</i>	<i>Transmitância</i>
TFA	Ácido trifluoracético

UFF	<i>Universal force field</i>
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Elétron
λ	Comprimento de onda
%	Porcentagem
f	Força de oscilador
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
R^2	Coefficiente de determinação linear
P	Intensidade transmitida de luz
P_0	Luz incidente
Å	Angstrom
α	Alfa
β	Beta

SUMÁRIO

1	–	INTRODUÇÃO	16
2	–	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	17
2.1		Objetivos	17
2.1.1		Objetivo geral	17
2.1.2		Objetivos específicos	17
2.2		Justificativa	17
3	–	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1		Polímeros	18
3.2		Polietileno Tereftalato	20
3.3		Polivinil Butiral	21
3.4		Filme pelo método de evaporação de solvente	23
3.5		Embalagem Primária	23
3.6		Espessura de embalagem	24
3.7		Radiação Ultravioleta	24
3.8		Espectroscopia na região UV-VIS	25
3.8.1		Transmitância	25
3.9		Absorvedores UV	25
3.9.1		Benzofenonas	26
3.9.2		Mecanismo de absorção de radiação	26
3.10		Implementação computacional em métodos teóricos a química molecular	29
3.10.1		Otimização da geometria	30
3.10.1.1		Mecânica molecular	30
3.10.2		Teoria do funcional da densidade	31
3.10.2.1		Função de base	32
3.10.3		Energia de orbitais de fronteira	33
3.11		Fotodegradação	33
4	–	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1		Materiais	35
4.1.1		Equipamentos	35
4.1.2		Insumos e reagentes	36
4.1.3		Consumíveis	36
4.1.4		Programas	36

4.2	Métodos	36
4.2.1	Métodos computacionais	36
4.2.1.1	Metodologia para construção e otimização das geometrias moleculares	36
4.2.1.2	Metodologia para os cálculos das propriedades eletrônicas	36
4.2.2	Metodologia para preparação da solução polimérica	37
4.2.3	Metodologia para preparação dos filmes	37
4.2.4	Metodologia para preparação dos corpos de prova	37
4.2.5	Metodologia para avaliação da espessura dos filmes	38
4.2.6	Metodologia para avaliação da capacidade de contenção da radiação UV	38
4.2.7	Avaliação do filme como embalagem fotoprotetora através da fotostabilidade do NIF	38
4.2.7.1	Preparo das amostras	38
4.2.7.1.1	Solução NIF Estoque	38
4.2.7.1.2	Soluções calibração	39
4.2.7.1.3	Solução NITF	39
4.2.7.1.4	Solução NITS	39
4.2.7.1.5	Solução teste teor de NIF	39
4.2.7.1.6	Avaliação das amostras	40
5	– RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Otimização da geometria e análise conformacional	41
5.1.1	Benzofenona	41
5.1.2	Dietilamino Hidroxibenzoil Hexil Benzoato	42
5.1.3	Monômero de Polietileno tereftalato	43
5.1.4	Monômeros Poli Vinil Butiral (terpolímero)	45
5.2	Avaliação dos espectros UV experimentais e previsão das linhas de transição teóricas e suas relações estruturais	46
5.2.1	Benzofenona	46
5.2.2	Dietilamino Hidroxibenzoil Hexil Benzoato	49
5.2.3	Monômero de Polietileno tereftalato	53
5.2.4	Monômeros Poli Vinil Butiral (terpolímero)	56
5.3	Avaliação da acurácia do modelo proposto para os cálculo DT-DFT em relação a transição eletrônica	58
5.4	Corpos de prova	59
5.5	Espessura dos filmes	59
5.6	Capacidade e estabilidade do filme em conter a radiação	61
5.7	Avaliação do filme como embalagem fotoprotetora através da fotostabilidade do NIF	64

6	–	CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
		REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, diversas pesquisas vêm sendo feitas com objetivo de desenvolver novos materiais de embalagem, buscando atender aplicações mais específicas. Por este motivo, cada vez mais tem sido investido em polímeros, mas o desenvolvimento de uma nova molécula de polímero com características específicas pode ter custo elevado. Para isso uma ótima alternativa é o revestimento sobreposto de dois polímeros conhecidos, para suprir alguma deficiência individual de um determinado polímero em atender alguma característica específica (SILVA et al., 2016; LUNA et al., 2015).

A exemplo, a indústria farmacêutica necessita de diversos materiais para embalagem com características especiais. A escolha da embalagem primária para um medicamento é de extrema importância, pois esta embalagem não pode interagir com a composição do produto e deve garantir estabilidade. Para as indústrias farmacêuticas é um grande desafio encontrar materiais para embalagem com capacidade de proteger contra a radiação ultravioleta (UV) e ainda assim manter a transparência da embalagem (PEREIRA; FERREIRA, 2017).

A transparência da embalagem é essencial para diversos produtos, pois existem processos de monitoramento por câmeras para verificação de falhas que só podem ser verificadas em embalagens transparentes. Até mesmo na questão de *marketing*, a empresa pode trabalhar na aparência do produto para remeter a sua marca. Um exemplo são os medicamentos que possuem controle por câmeras, que monitoram a presença de bolhas vazias nos *blisters*, a existência ou não de material estranho na bolha do *blister* junto ao medicamento, verifica ainda se os comprimidos de mesma matriz estão corretos, entre outros.

Atualmente, na indústria farmacêutica existem diversas embalagens primárias de diversos tipos de materiais. Os mais utilizados são o cloreto de poli(vinila) (PVC) transparente ou colorido, cloreto de poli(vinilideno) (PVDC), ACLAR[®], copolímero de olefinas cíclicas (COC), poliamida orientada (OPA) e Alu/Alu¹. Dentre os materiais citados nenhum tem grande capacidade de conter a radiação UV em seu espectro total e manter transparência do material. Devido a esta necessidade da indústria, o presente trabalho pretende propor um polímero sobreposto de PET/PVB (polietileno tereftalato/polivinil butiral) que seja eficiente na contenção da radiação UV, podendo ser utilizado no processo de obtenção de embalagens primárias e/ou envoltório intermediário (PEREIRA; FERREIRA, 2017).

¹Alumínio na parte superior e inferior, seu processo de formação de bolha é mecânico.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo geral

Propor a formulação de um filme de PVB e PET/PVB sobreposto capaz de conter a radiação UV, podendo este ser utilizado em embalagem primária e/ou envoltório intermediário com potencial uso na indústria farmacêutica.

2.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar através *Dependent Time Density Functional Theory* (DT-DFT) a otimização de geometria, transição eletrônica e os orbitais moleculares de fronteira envolvidos nas principais transições, a fim de demonstrar as características eletrônicas responsáveis por fornecer as moléculas suas elevadas estabilidades a absorção UV já conhecidas.
- Adicionados ao PVB absorvedores de radiação para que a aplicabilidade do material seja mais efetiva.
- utilizar o processo de deposição do material por (*casting*) para sobreposição de PET recoberto com PVB.
- Avaliar os filmes obtidos com relação a transmissão de luz total, afim de determinar a faixa de radiação UV que o filme pode conter e também a estabilidade do filme por um período de no mínimo um ciclo em câmara de fotoestabilidade.
- Realizar o estudo de eficiência da embalagem através degradação fotolítica de um insumo farmacêutico ativo (IFA), acondicionado na embalagem proposta por este trabalho (PET/PVB).

2.2 Justificativa

Atualmente não existe nenhuma embalagem polimérica transparente que possa conter a radiação UV de forma eficiente, ocasionando o uso de embalagem de metal, a exemplo o alumínio, a qual possui elevado custo e seu processo de molde é muito lento ocasionando menor produtividade nas indústrias e sobretudo, não ser um material transparente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

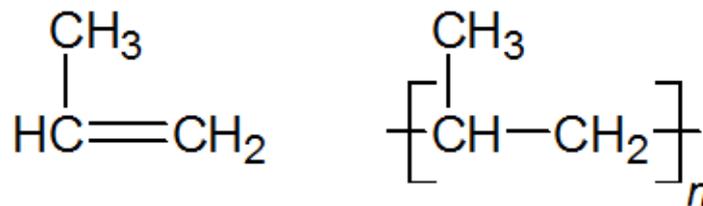
Para se entender melhor sobre o trabalho proposto deve se entender alguns conceitos. Sendo eles, polímeros, PET, PVB, filme pelo método de evaporação do solvente (*casting*), embalagem primária, espessura de embalagem, radiação UV, espectrometria na região de UV-VIS, absorvedores UV, implementação computacional em métodos teóricos a química molecular e fotodegradação.

3.1 Polímeros

Polímero é uma palavra que originou-se das palavras gregas *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Os polímeros são constituídos por muitas unidades de repetição formando assim uma macro molécula. A unidade primária de um polímero possui apenas uma unidade de repetição denominada de monômero (CANEVAROLO, 2006).

Para que um polímero seja formado é necessário que os monômeros se liguem entre si, assim sendo, cada monômero precisa se ligar no mínimo com outros dois monômeros, o número de vezes que os monômeros se ligam é chamado de funcionalidade. Para que os monômeros se liguem entre si estes devem conter duplas ligações e/ou grupos funcionais reativos, conforme demonstrados nas Figuras 1 e 7 (CANEVAROLO, 2006).

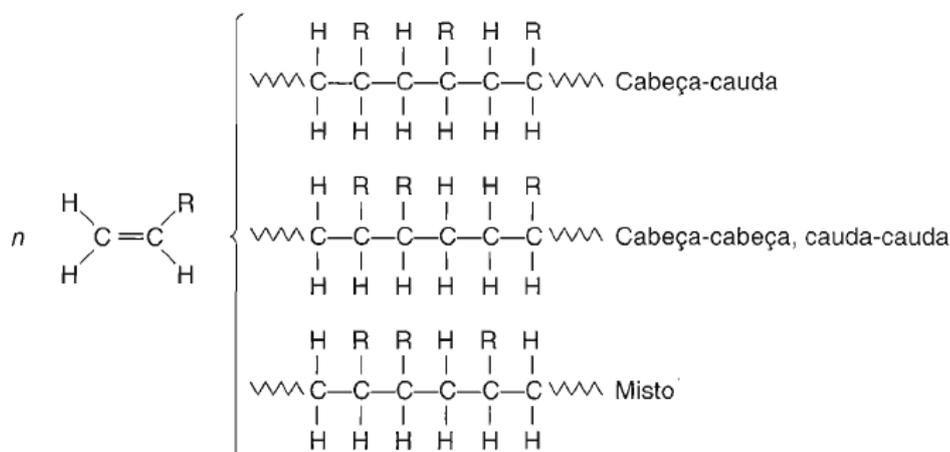
Figura 1 – Representação da molécula de propeno que possui dupla ligação reativa formando polipropileno.



Fonte: Adaptado de (OLABISI; ADEWALE, 2016)

Durante a reação de polimerização a junção das unidades monoméricas podem ocorrer de três formas, dependendo das condições em que se encontrarem durante a polimerização. As formas isoméricas das junções das unidades monoméricas possuem a conformação cabeça-calda, cabeça-cabeça, calda-calda e mista, conforme demonstrado na Figura 2 (MANO; MENDES, 1999).

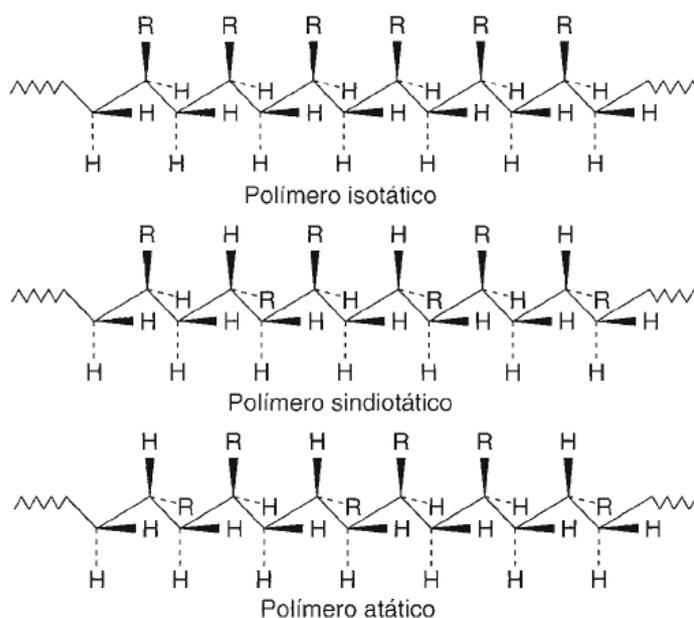
Figura 2 – Representação das formas isoméricas de encadeamento possíveis das unidades monoméricas.



Fonte: (MANO; MENDES, 1999)

A ordem configuracional de uma cadeia polimérica pode surgir de três formas sendo isotático, sindiotático e atático, diz-se que é isotático quando todos os grupos laterais estão arranjados em um mesmo lado da cadeia principal. Se a repetição dos grupos possuir alternância, diz-se que é sindiotático e, se não possuir ordenação na distribuição de grupos laterais diz-se que a cadeia é atática, conforme Figura 3 (MANO; MENDES, 1999; CANEVAROLO, 2006).

Figura 3 – Representação das taticidades possíveis das cadeias poliméricas.

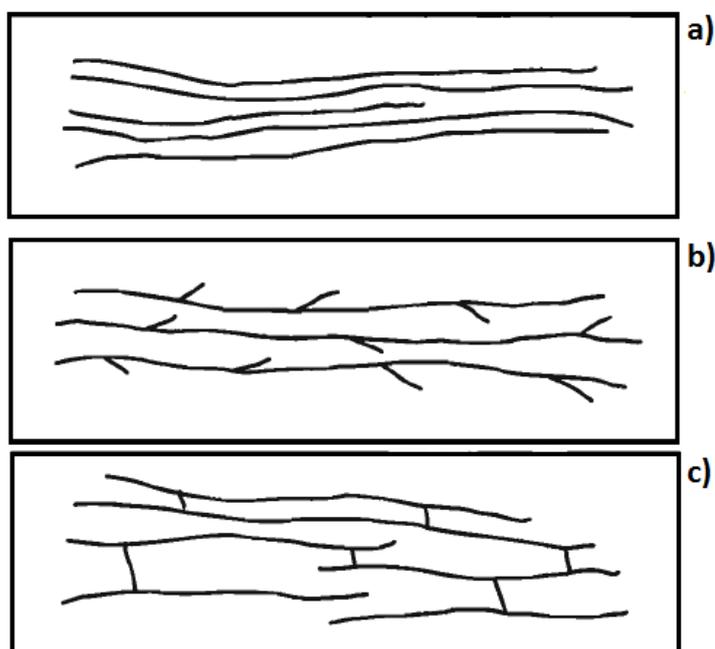


Fonte: (MANO; MENDES, 1999)

Os polímeros podem exibir, dependendo das condições em que se encontram, estruturas

lineares, ramificadas ou ramificadas com ligações cruzadas. As estruturas lineares não possuem ramificações, as estruturas ramificadas podem apresentar desde pequenas ramificações, estas mais simples, até grandes ramificações, sendo estas mais complexas. As estruturas com ramificações complexas muitas vezes exibem ligações cruzadas que aumentam muito a resistência mecânica do polímero. A Figura 4, portanto, representa de maneira simplificada as conformações que as cadeias poliméricas podem admitir (MANO; MENDES, 1999).

Figura 4 – Representação simplificada das conformações que as cadeias poliméricas podem admitir, (a) cadeias lineares, (b) cadeias ramificadas e (c) cadeias com ligações cruzadas.



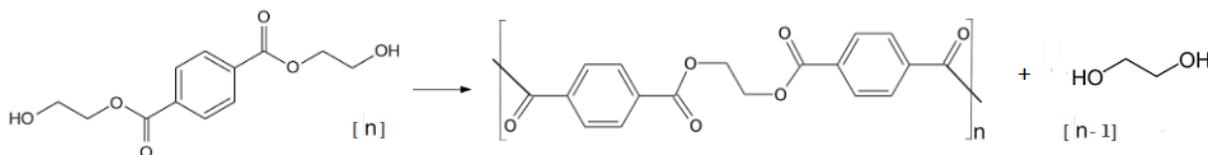
Fonte: (MANO; MENDES, 1999)

3.2 Polietileno Tereftalato

O PET foi desenvolvido pelo laboratório DuPont[®], pelos pesquisadores John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, ambos químicos britânicos, eles buscavam o desenvolvimento de novas fibras sintéticas. Mas sua utilização em massa foi na fabricação de garrafas que só ocorreu em 1973 (JÚNIOR, 2010).

O PET pode ser sintetizado por diversas rotas, todas possuem uma etapa de pré-polymerização que forma o bis-2-hidroxietiltereftalato, e posteriormente uma etapa de policondensação que forma o PET propriamente dito e etileno glicol, conforme demonstrado na Figura 5 (JÚNIOR, 2010; ODIAN, 2004).

Figura 5 – Representação da etapa de policondensação do bis-2-hidroxietiltereftalato em PET e etileno glicol.



Fonte: Adaptado de (JÚNIOR, 2010).

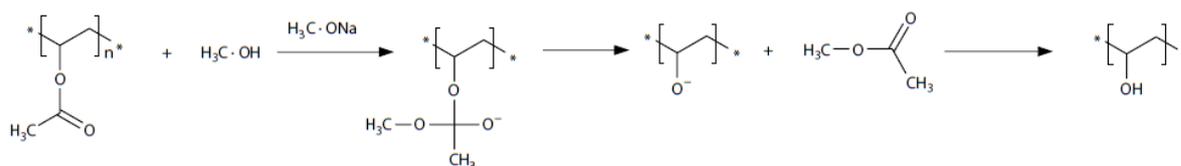
3.3 Polivinil Butiral

Com a descoberta da acetilação do álcool vinílico em 1924 por Haehnel e Heremann e sua capacidade de polimerizar, começou-se então um grande estudo sobre esta capacidade e em 1935 estes esforços resultaram na descoberta do PVB (OLABISI; ADEWALE, 2016).

Devido a sua alta tenacidade o PVB é utilizado na indústria automotiva para produção de vidros laminados de segurança. O PVB também possui grande capacidade de adesão, por este motivo também era utilizado como material ligante em revestimentos diversos (OLABISI; ADEWALE, 2016).

O material de partida para o PVB é o álcool polivinílico (APV), o qual é obtido por polimerização do acetato de vinila (PVA), que geralmente ocorre em alcoólize básica, conforme representado na Figura 6 (OLABISI; ADEWALE, 2016).

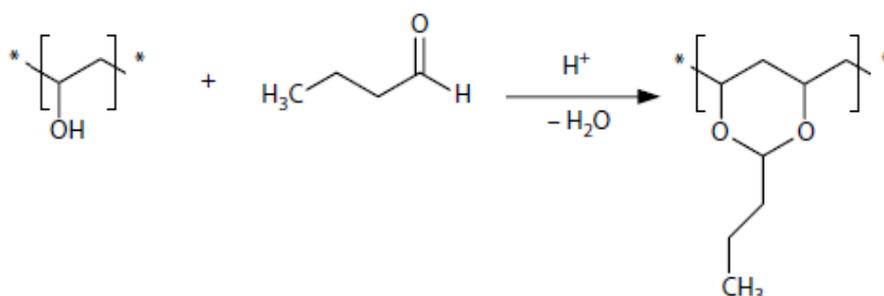
Figura 6 – Representação da obtenção do monômero do APV a partir do PVA em alcoólize básica.



Fonte: (OLABISI; ADEWALE, 2016)

O APV em solução aquosa com butiraldeído e em presença de um catalisador ácido produz PVB. O butiraldeído reage com os grupos hidroxilas do APV formando anéis dioxanos, conforme Figura 7 (OLABISI; ADEWALE, 2016).

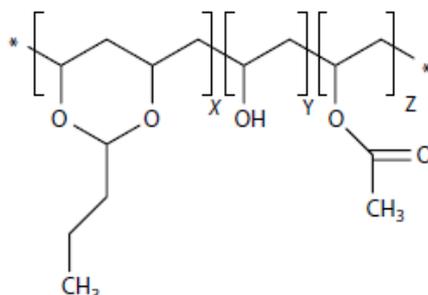
Figura 7 – Representação da obtenção do monômero do PVB a partir do monômero de APV e da molécula de butiraldeído em solução ácida fraca.



Fonte: (OLABISI; ADEWALE, 2016)

O butiraldeído não consegue reagir com todos os grupos hidroxilas do APV, inevitavelmente estes grupos irão permanecer na molécula, além dos grupos hidroxila, grupos acetil sempre permanecem na molécula devido a acetilação do álcool vinílico. Isso ocorre, pois em uma reação química é impossível converter todos os reagentes em produtos. A Figura 8 representa o PVB como um terpolímero e a Figura 7 representa o PVB como homopolímero (OLABISI; ADEWALE, 2016).

Figura 8 – Representação do terpolímero de PVB.



Fonte: (OLABISI; ADEWALE, 2016)

A quantidade dos grupos funcionais do PVB terpolímero fornecem propriedades distintas entre eles, como polaridade e peso molecular do polímero (OLABISI; ADEWALE, 2016).

O PVB possui em sua estrutura uma cadeia carbônica que confere característica de hidrofobicidade ao material e outra que contém grupos polares que proporcionam um caráter hidrófilo ao mesmo. O PVB é um termoplástico e solúvel em diversos solventes orgânicos, isso ocorre devido aos grupos acetil e hidroxila da molécula do terpolímero estarem presentes em grandes quantidades, a hidrofobicidade é dependente da quantidade de grupos polares presente na ordenação da estrutura, o qual possui também grande capacidade de reticulação com diferentes espécies químicas que permite adequar a característica do polímero para diversas

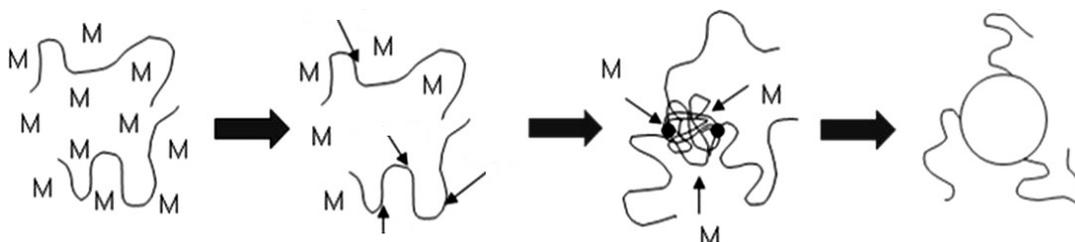
aplicações (OLABISI; ADEWALE, 2016; JESUS, 2016).

3.4 Filme pelo método de evaporação de solvente

A obtenção de filme pelo método de evaporação de solvente é também conhecido por método *casting*, e que consiste em preparar uma solução de macromoléculas poliméricas com aditivos ou não e posteriormente aplicar esta solução em um suporte ou substrato adequado para secagem devendo estar em condições controladas, pois sabe-se que as condições físicas de um filme polimérico é dependente das condições as quais são preparados (CARDOSO et al., 2005; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

O filme propriamente dito começa a se formar com a evaporação do solvente, formando um gel que envolve as macromoléculas formando uma matriz (M) semirrígida immobilizando os aditivos homogeneamente pela matriz e ao fim da evaporação de todo o solvente a estrutura não possui mais consistência de gel, possui consistência sólida e é uma estrutura única e independente, os aditivos que ali continham agora estão immobilizados homogeneamente em uma fase sólida, conforme representação na Figura 9 (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000).

Figura 9 – Representação da formação da matriz semirrígida formando uma estrutura independente.

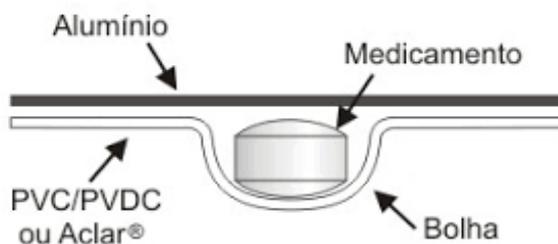


Fonte: Adaptado de (WU et al., 2014)

3.5 Embalagem Primária

A embalagem primária de um medicamento pode ser definida como a embalagem que está em contato direto com o produto, para comprimidos geralmente é utilizado o *blister*. *Blister* é uma palavra com origem do inglês, em tradução bolha, o *blister* é um recipiente em formato de cartela que possui cavidades moldadas por termo formação¹ na maioria dos casos, para que seja acomodadas as formas farmacêuticas, conforme demonstrado na Figura 10. A composição desta embalagem geralmente é de plástico e/ou alumínio, podendo ser translúcido, transparente ou opaco e de diversas espessuras (RODRIGUES; FERRAZ, 2007; BRASIL, 2011).

¹Termo formação um processo de dar forma a um material plástico com o auxílio de um molde e calor, para adquirir o formato do molde é empregado vácuo ou pressão de ar (SOUSA, 2013).

Figura 10 – Representação de um *blister* acondicionando um medicamento.

Fonte: (RODRIGUES; FERRAZ, 2007)

A principal função de uma embalagem primária é proteger o medicamento contra os fatores ambientais, tais como temperatura, umidade, oxigênio do ambiente e a luz (SANTOS, 2012).

A embalagem primária é um componente decisivo na estabilidade do medicamento, o filme polimérico escolhido para formação do *blister* traz características distintas, alterando a permeabilidade de oxigênio, umidade e luz na embalagem (PEREIRA; FERREIRA, 2017).

3.6 Espessura de embalagem

A espessura de um filme pode ser definida como a distância perpendicular da porção superior e inferior de um filme. Conhecendo a espessura do filme pode-se obter informações importantes, tais como barreira a gases, vapores, líquidos, radiação, desempenho e capacidade em termo formagem. Em alguns casos pode se estimar a vida útil de um produto a partir de valores de espessura de embalagem. A homogeneidade na espessura de um filme é um parâmetro crucial na qualidade de um polímero a ser termo formado, que por vezes pode ser até mesmo mais importante que as características químicas, mas na maioria dos casos a espessura é um fator determinante em termos de custo (SARANTÓPOULOS et al., 2002; SANTANA, 2015).

3.7 Radiação Ultravioleta

A radiação UV é um fator de degradação efetivo, tanto para os materiais de embalagens quanto para a molécula que esta embalagem está protegendo, além de ser decisivo na determinação do tempo de vida de diversos polímeros e moléculas. As alterações químicas causadas pela radiação UV são em sua maioria irreversíveis e após o processo de fotodegradação começado, em muitos casos há uma reação contínua, mesmo cessando a fonte de radiação a degradação pode continuar (SANCHEZ et al., 2003).

A radiação UV geralmente chega na superfície terrestre pelo sol, mas existem diversas lâmpadas que emitem comprimentos de ondas na faixa do UV. A radiação UV está na faixa de

λ de 100 a 400 nanômetro (nm), os quais são subdivididos conforme Tabela 1 (GRANIZO, 2012; SILVA et al., 2014; FERNANDES et al., 2013).

Tabela 1 – Subdivisão da radiação UV.

Faixa de radiação UV	Comprimento de onda em nm
UV-A	315-400
UV-B	290-315
UV-C	100-290

Fonte: (ZWEIFEL et al., 2001)

3.8 Espectroscopia na região UV-VIS

Para se entender melhor sobre a espectroscopia na região do UV-VIS, deve-se entender alguns conceitos como medidas de T .

3.8.1 Transmitância

A espectrometria de absorção molecular é baseada na medida da (T). A relação existente entre a intensidade transmitida de luz (P) e a da luz incidente (P_0), chama-se T e o valor máximo que pode emergir é 1, conforme Equação 1 (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Se determinado material não absorve energia, P e P_0 têm o mesmo valor e, consequentemente, $T = 1$. Logo, conclui-se que uma material que absorva energia terá transmitância menor do que 1. Usa-se transmitância percentual (% T) para evitar operações com números decimais. Assim, quando $P = P_0$ $T = 100\%$ (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

3.9 Absorvedores UV

Para contenção da radiação UV existem duas classes de absorvedores, os orgânicos e inorgânicos, estes podem agir pelo mecanismo de absorção da radiação UV ou por mecanismos de reflexão desta radiação. Os filtros para a proteção UV são comercializados como compostos orgânicos e os bloqueadores de radiação como compostos inorgânicos, porém, esta classificação não está correta ou deve ser melhor organizada pois existem filtros orgânicos que exibem o mecanismo de absorção e reflexão da radiação UV, como o composto Metileno Bis-Benzotriazolil Tetrametilbutilfenol (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

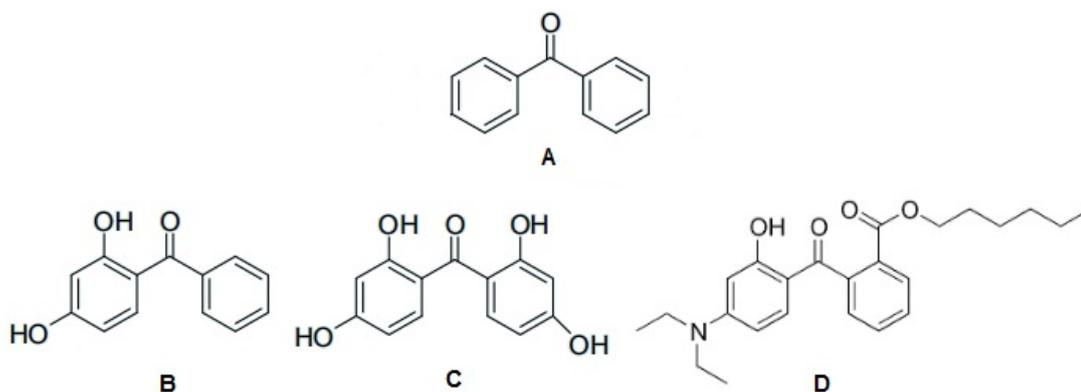
Existem diversos aditivos absorvedores UV para polímeros, mas sem dúvida a classe mais utilizada para absorção UV de polímeros com alta transparência são os absorvedores orgânicos derivados da benzofenona, isto porque as benzofenonas e seus derivados possuem

capacidade de absorver a radiação UV e convertê-la em outras formas de radiação. Possuem baixo custo e apresentam em grande maioria baixa toxicidade (CORRÊA.B.A.M, 2010).

3.9.1 Benzofenonas

São cetonas ligadas a grupos aromáticos, formado por dois cicloexanos interligados por uma carbonila, podendo ter substituintes diversos nas posições orto, meta e para, estes alteram a formação do orbital molecular (OM) e com isso as características de absorção da radiação. A representação da benzofenona e de alguns de seus derivados estão representados na Figura 11 (CORRÊA.B.A.M, 2010; NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2014).

Figura 11 – Representação das moléculas (A) benzofenona, (B) (2,4-dihidróxibenzofenona, (C) 2,2',4,4'- tetrahidróxibenzofenona, (D) dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato (DHHB). As moléculas (B, C e D), são derivadas de benzofenona (A).



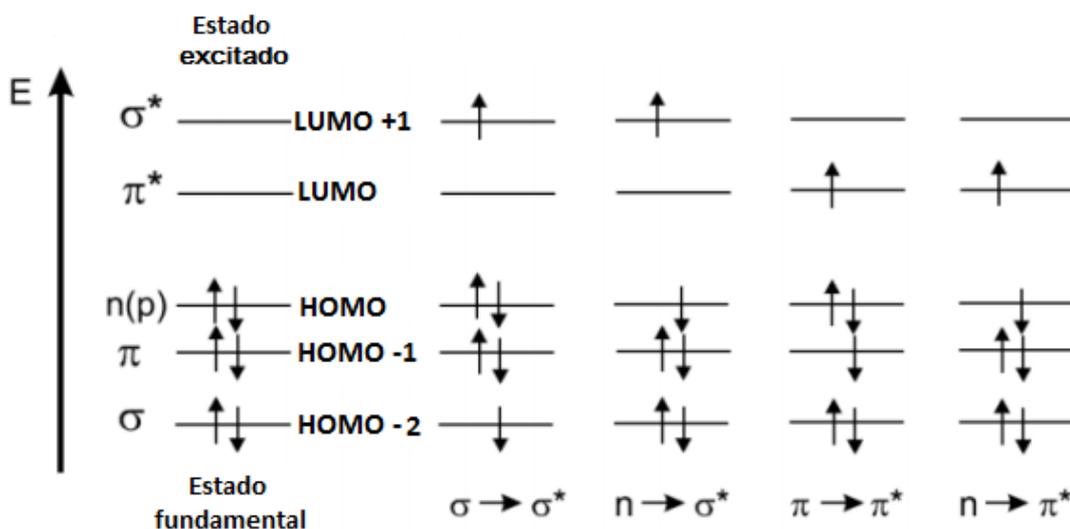
Fonte: Adaptado de (NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2014)

As benzofenonas são amplamente utilizadas em cosméticos e protetores solares devido a sua característica de absorver a radiação UV, mas podem ser empregadas também nos materiais de embalagem e o produto com finalidade de proteger a própria embalagem contra a degradação UV (OLABISI; ADEWALE, 2016; CORRÊA.B.A.M, 2010; NASCIMENTO; SANTOS; AGUIAR, 2014).

3.9.2 Mecanismo de absorção de radiação

O mecanismo de funcionamento dos protetores orgânicos contra radiação UV são em grande maioria por absorção de radiação. Os espectros de absorção de uma molécula é decorrente da transição de elétrons (e^-), entre os OMs. Esta transição de e^- são decorrente da absorção de radiação UV-VIS na maioria dos casos. A energia de determinados comprimentos de onda, é capazes de excitar os e^- do orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), conforme exemplo no diagrama da Figura 12 (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007; CORRÊA.B.A.M, 2010).

Figura 12 – Representação dos níveis de energia com os orbitais de fronteira HOMO e LUMO, com as representações das possíveis transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado.

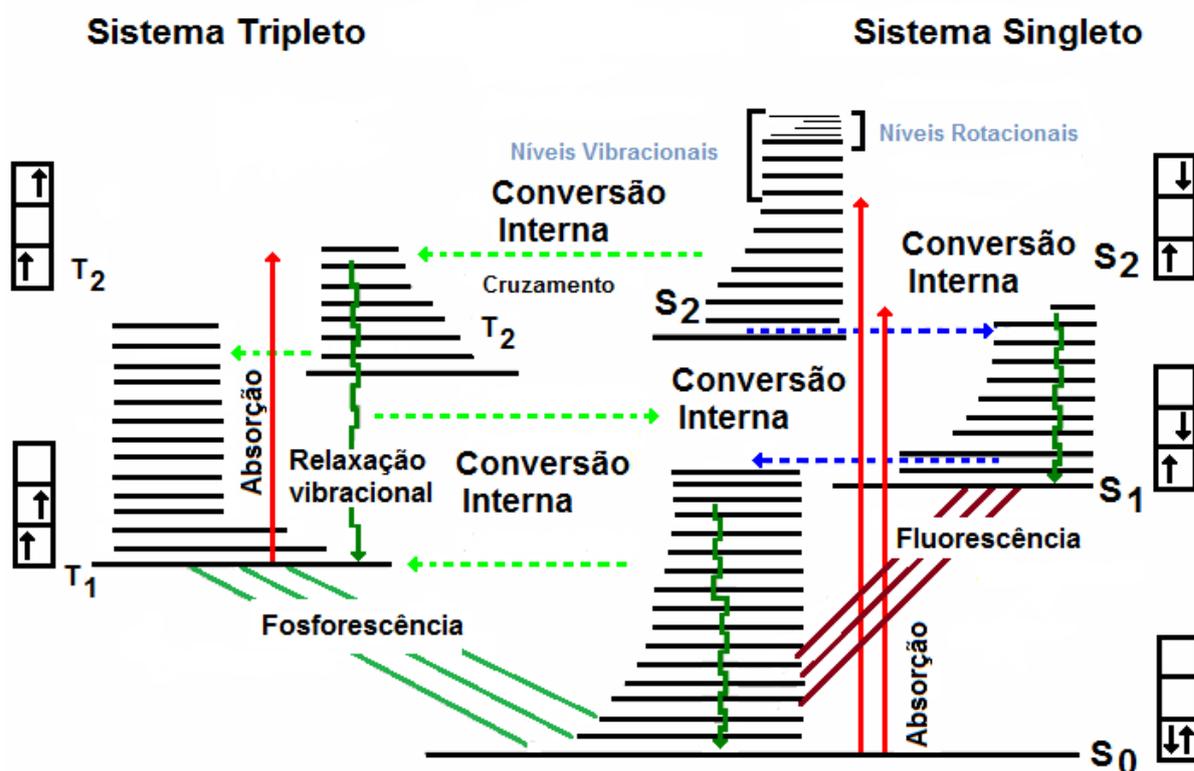


Fonte: Adaptado de (LEITÃO, 2008)

Durante o processo de absorção da radiação UV as transições eletrônicas envolvidas são dependentes da densidade de estados (densidade propriamente dita de e^- por orbital). Quando os e^- são excitados, geralmente estes são promovidos do orbital HOMO para o LUMO, embora possa ocorrer de orbitais de menor energia do que o HOMO, como HOMO-1 para LUMO, ou do HOMO para LUMO +1, conforme exemplos da Figura 12, isto vai depender das densidades de estados eletrônicos tanto para HOMO quanto para LUMO e a radiação absorvida será a diferença de energia entre os OM (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007; CORRÊA.B.A.M, 2010).

Os e^- ao retornarem ao estado fundamental liberam o excesso de energia que foi absorvida na forma de calor ou em outras formas de radiação conforme mecanismos da Figura 13 (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007; CORRÊA.B.A.M, 2010).

Figura 13 – Representação do diagrama de Jablónski, que representa os estados de energia de uma molécula genérica e as possíveis transições de estado entre elas.



Fonte: Adaptado de (LEITÃO, 2008)

A absorção da radiação em S_0 promove a excitação do e^- para o estado S_2 , a qual atinge níveis vibracionais da molécula, posterior ocorre o relaxamento vibracional por conversão interna de energia (IC) até atingir um nível de energia estável (S_1). Devido ao emparelhamento de energia, esta pode dissipar o excesso de energia por IC na forma de calor ou por fluorescência quando a diferença de energia entre S_1 e S_0 não seja tão próximas. Este processo pode ocorrer por cruzamento de energia tanto na absorção quanto na dissipação do excesso de energia, ocasionando a mudança na multiplicidade do spin do e^- . Se atingido níveis vibracionais a probabilidade de ocorrer IC com cruzamento para estabilizar a molécula a nível de energia mais estável é maior, o que pode levar ao T_2 e por IC o excesso de energia é convertido em calor até T_1 ou um nível de energia próximo a de T_1 . Se atingido nível T_1 a energia é dissipada por fosforescência ou durante o processo de IC do T_2 para T_1 pode ocorrer IC com cruzamento e dissipar toda a energia em forma de calor até o estado fundamental, conforme demonstrado na Figura 13 (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007; CORRÊA.B.A.M, 2010; LEITÃO, 2008).

A absorção de radiação de determinados comprimentos de onda se dá pela estrutura molecular, em tese o resíduo da molécula que absorve a radiação recebe o nome de cromóforo, qualquer grupo funcional, ramificação ou até mesmo mudanças na geometria molecular decorrente da interação com solvente ou outros processos interativos que alterem a estrutura do mesmo, influenciará no comprimento de onda absorvido. A Tabela 2 traz exemplos de alguns

cromóforos, seus respectivos comprimentos de onda (λ) de absorvância e transições eletrônicas (CORRÊA.B.A.M, 2010).

Tabela 2 – Representação de alguns cromóforos juntamente com suas respectivas transições eletrônicas, seus λ de absorvância e a intensidade da absorção.

Transição	λ	$\epsilon_{max} \cdot (dm^3 mol^{-1} cm^{-1})$	Cromóforo
$\pi \rightarrow \pi^*$	220	20000	C=C-C=O
$n \rightarrow \pi^*$	350	30	C=C-C=O
$n \rightarrow \pi^*$	280	20	C=O
$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2000	C=C-C=C
$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1000	C=C
$n \rightarrow \sigma^*$	<250	-	OH, NH e C-O-C
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<180	1000	C-C e C-H

Fonte: adaptado de (PAULA, 2012; DIAS, 1986)

3.10 Implementação computacional em métodos teóricos a química molecular

O formalismo matemático das seções e subseções do item 3.10 não serão abordados no presente trabalho, devido a alta complexidade e por não ser o foco do trabalho. Serão abordados apenas uma breve parte histórica e termos importantes, para que se possa entender como os softwares de química computacional se baseiam para calcular algumas propriedades moleculares.

A implementação de métodos teóricos a químicas só foi possível com o avanço da computação, abrindo assim uma nova possibilidade para resolver um problema ou simplesmente entender melhor alguns fenômenos físicos químicos. Contudo, mesmo com o avanço da computação ainda se torna relativamente custoso à implementação dos cálculos, devido a serem baseada na mecânica quântica, os quais utilizam a equação de Schrödinger ou na maioria dos casos uma aproximação desta equação que relaciona a interação de e^- e núcleo (TOSTES, 1998; SANTOS, 2001).

A equação de Schrödinger para sistemas moleculares (muitos núcleos e e^-), não possui uma solução, por isso busca-se aproximações para esta equação que cheguem a resultados satisfatórios, menos complexos e que tenham soluções exatas (TOSTES, 1998; SANTOS, 2001; CORRÊA.B.A.M, 2010).

Uma das aproximações mais conhecidas da equação de Schrödinger é a de Born-Oppenheimer de 1927, esta aproximação se baseia na diferença de massa exorbitante entre elétrons e núcleos, com isso ele poderia resolver o problema em duas etapas, uma correspondente ao movimento eletrônico que utilizava a mecânica quântica e a outra etapa que tratava os núcleos por ser bem mais pesado era tratado como partícula imóveis por métodos clássicos. Outras aproximações foram aperfeiçoadas ao passar dos anos, dentre elas a de Hartree-Fock,

Density Functional Theory (DFT), campo de reação auto-consistente e outras (TOSTES, 1998).

Os métodos que tratam os dados baseados apenas sobre uma perspectiva teórica, são denominados de *ab initio*, este método exige um poder computacional maior, visto que não utiliza dados experimentais, todos os dados são calculados baseado em cálculos teóricos. Os métodos que utilizam dados obtidos através de experimentos são denominados de semi-empírico, eles utilizam os dados experimentais para simplificar os cálculos, com isso exige menos poder computacional (RODRIGUES, 2001; CORRÊA.B.A.M, 2010).

3.10.1 Otimização da geometria

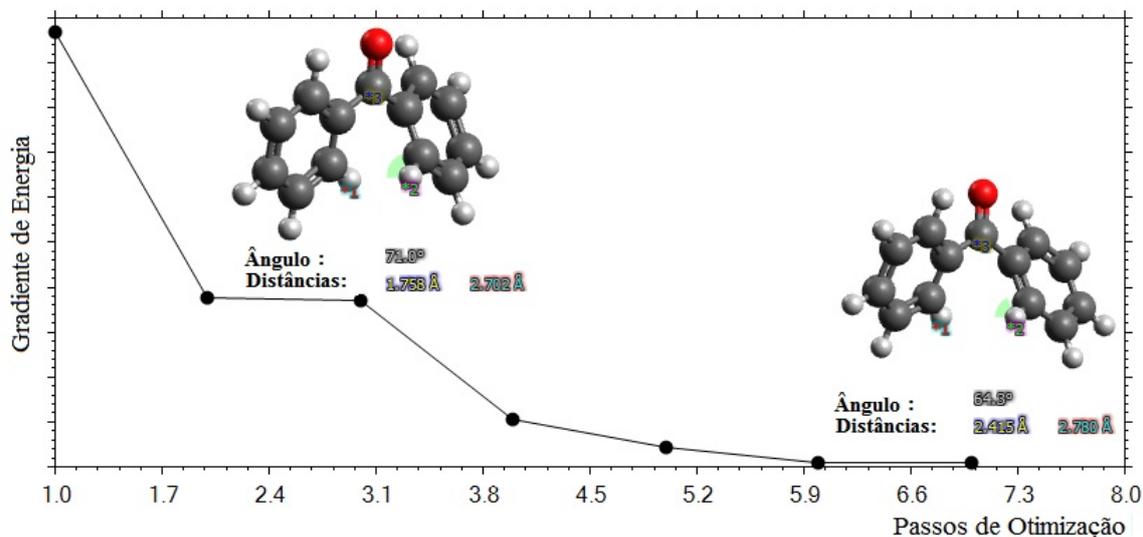
A otimização da geometria molecular, parte de uma estrutura tridimensional de uma molécula onde é avaliado diferentes arranjos espaciais como rotação, ângulos de torção, aproximação entre átomos, interações entre orbital atômicos e moleculares, dipolos, cargas opostas e íons, buscando sempre uma menor energia de relaxamento da molécula, e também alcançar o estado mais relaxado da molécula por comparação de energia. A menor energia sugere uma molécula mais estável, possibilitando melhores resultados para próximos cálculos e uma representação mais fiel da estrutura tridimensional da molécula ou sistema (SANTOS, 2001; CORRÊA.B.A.M, 2010; RODRIGUES, 2001).

Para otimização da geometria a posição dos átomos são avaliados como um campo de força que se referencia em parâmetros como comprimento da ligação, ângulo de ligação entre átomos, interações ligantes e não ligantes e deformação eletrostática causadas por forças externas geralmente pelo método de Mecânica molecular (MM) (SANTOS, 2001; CORRÊA.B.A.M, 2010; RODRIGUES, 2001).

3.10.1.1 Mecânica molecular

A MM é baseada na mecânica clássica, neste modelo é desconsiderado os movimentos dos e^- , considerasse apenas os movimentos dos núcleos, assume-se que os e^- são adaptáveis a posição dos núcleos. A energia da molécula é calculada pela atração ou repulsão da molécula como em um campo de força. Os cálculos de campo de força são ajustados para parâmetros moleculares como comprimento e ângulos de ligação. Com o passar do tempo foram sendo desenvolvidos diversos modelos de campo de força aplicados a química computacional, dentre os mais utilizados são o *General AMBER force field* (GAF), *Universal force field* (UFF) e *Merck Molecular Force Field* (MMFF), O que diferencia estes modelos são seus parâmetros empíricos para chegar na energia da molécula, embora todos os modelos buscam a minimização da energia, assim tem-se uma molécula em um estado mais relaxado conforme Figura 14 (CORRÊA.B.A.M, 2010; RODRIGUES, 2001).

Figura 14 – Representação do gradiente de energia de uma geometria otimizada e não otimizada.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 14 representa a otimização geométrica da benzofenona, podendo ser observado a distância inicial entre *1 e *2 era de 1,758 Å e após otimizada foi para 2,415 Å e o ângulo entre *2 e *3 era de 71,0° e foi para 64,3°. Os softwares entendem que a geometria está otimizada quando a variação de energia entre um passo de otimização e outro não são significativos.

3.10.2 Teoria do funcional da densidade

O primeiro a idealizar um funcional² para a densidade em um estado fundamental foi Fermi e L.H. Thomas em 1926, ficando conhecida como teoria de Thomas-Fermi, contudo, não descrevia corretamente ligações moleculares. Em 1964 P. Hohenberg e W. Kohn propuseram um novo teorema, o qual mostrava a existência de funcionais com exatidão e energia no estado fundamental para uma molécula, embora esse teorema não demonstrava uma resolução analítica (BURKE, 2012; ORTOLAN, 2014).

Posteriormente um novo trabalho melhorado de Kohn foi apresentado, mas agora juntamente com Sham, onde propuseram modificar o método de cálculo. Desenvolveram uma equação de campo auto-consistente (*Self Consistent Field* (SCF)), de densidade a qual é resolvida para cada orbital, a qual também continha um termo de troca e correlação de energia entre e^- , a partir daí as informações sobre os e^- são transferidas da função de onda para o funcional da densidade de e^- . Contudo, esta aproximação do termo de troca e energia entre e^- é a maior fonte de erro deste cálculo. Para tentar corrigir este erro foram desenvolvidos funcionais com correções específicas para cada área de atuação, existem funcionais que só trabalham com metais e outros que podem ser utilizados em moléculas orgânicas. Até os dias

²Funcional é uma função de outra função (BURKE, 2012)

de hoje grandes esforços são concentrados para funcionais com maior precisão, exemplos de funcionais para aproximação de troca de energia entre e^- conhecidos são o *Generalized Gradient Approximation* (GGA), *Local Density Approximation* (LDA), B3LYP e muitos outros (BURKE, 2012; CORRÊA.B.A.M, 2010; ORTOLAN, 2014; RODRIGUES, 2001).

O funcional B3LYP tem este nome porque foi desenvolvido por Becke, Lee, Yang e Parr e possui 3 parâmetros para otimização da performance do cálculo. O B3LYP possui um gradiente de aproximação derivado do GGA e uma contribuição de parâmetros de núcleo vinda do método de Hartree Fock (HF), devido a utilização da teoria de HF em um funcional DFT este é considerado um funcional híbrido (BURKE, 2012; ORTOLAN, 2014; CORRÊA.B.A.M, 2010).

A modelagem molecular via DFT é um ótimo auxílio para estabelecer a relação de estrutura molecular e propriedade de absorção, podendo assim interpretar melhor a molécula em estado excitado e fundamental. Nos últimos 20 anos foi a ferramenta de química computacional mais utilizada na investigação de problemas na área da química (CORRÊA.B.A.M, 2010; BURKE, 2012; ORTOLAN, 2014).

A DFT é baseada na mecânica quântica, é uma aproximação para a equação de Schrödinger (apesar de bem distintas), este método é baseado apenas na densidade de e^- , e são desconsiderados outros parâmetros físicos como, por exemplo, a movimentação dos núcleos atômicos (SANT et al., 2009; CORRÊA.B.A.M, 2010).

O grande sucesso do DFT está na utilização do funcional, com isso pode se diminuir as coordenadas de integração de e^- , tendo como exemplo, uma função que tenha 8 e^- terá as coordenadas de 8 e^- em x, y e z e o DFT tratará a densidade de e^- como sendo um densidade de 8 e^- com apenas uma coordenada x, y e z, assim se faz prático computacionalmente o uso da densidade de e^- em vez de descrever o resultado de múltiplos e^- (ORTOLAN, 2014; MORGON; COUTINHO, 2007; COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2011).

Devido ao sucesso dos cálculos DFT foi desenvolvido a *Time Dependent - Density Functional Theory* (DT-DFT), são realizados basicamente os mesmos cálculos do DFT, mas com a variável tempo incluída neles, assim pode ser observado os estados excitados na absorção de radiação por moléculas (CORRÊA.B.A.M, 2010).

Os cálculos DT-DFT são uma excelente aproximação da mecânica quântica para descrever transições eletrônicas de estado fundamental a excitado. A absorção da radiação é calculada levando em consideração a probabilidade de absorção entre estados e orbitais envolvidos durante a transição eletrônica. A quantidade de radiação absorvida foi determinado por Mulliken, como força de oscilador (f) (SANT et al., 2009; CORRÊA.B.A.M, 2010).

3.10.2.1 Função de base

A função de base possui o conjunto de informações necessárias para construir o orbital para que o software utilize estas informações para realizar os cálculos. Os conjuntos de bases geralmente são nomeadas como $a - bcG$, onde a descreve as funções gaussianas de base dos

orbitais das camadas internas da molécula, b e c são descritores do orbital Slater (STO) que são de tratamento matemático de alta complexidade, mas fornece representações gráficas dos orbitais com maior acurácia. Devido as limitações computacionais os descritores STO geralmente é utilizado apenas nos orbitais de valência, quanto maior os números contidos em b e c mais acurado será o cálculo, contudo, conseqüentemente mais demorado será o cálculo. O conjunto de base 6-31G é o conjunto de bases de menor tamanho que ainda demonstra valores aceitos (ORTOLAN, 2014; MORGON; COUTINHO, 2007).

3.10.3 Energia de orbitais de fronteira

A energia do HOMO pode nos fornecer informações importantes quanto as características eletrônicas, como potencial de oxidação e ionização. O LUMO pode nos mostrar o quanto o orbital é susceptível a receber e^- . O *gap* entre os orbitais HOMO e LUMO nos fornece a energia necessária para excitar o e^- do estado fundamental para um estado excitado, de modo que esta energia pode ser convertida em λ e assim encontrar qual é o λ que a molécula absorve. Moléculas com baixo valor de *gap* indica que estas podem sofrer transformações facilmente, enquanto moléculas que apresentam valores mais distantes entre HOMO e LUMO indica uma maior estabilidade molecular (ZHANG; MUSGRAVE, 2007; CORRÊA.B.A.M, 2010; REJANI; BEENA, 2013).

A maioria das excitações eletrônicas ocorrem nos locais de maior densidade eletrônica entre orbitais HOMOs e LUMOs. O tamanho do orbital HOMO e LUMO representa sua contribuição para o OM, se em determinada área da molécula o orbital HOMO quando representado em uma estrutura tridimensional for maior, quer dizer que este está com uma elevada densidade eletrônica. Se em LUMO estiver com uma área maior, quer dizer que pode receber uma maior massa eletrônica na área determinada (CORRÊA.B.A.M, 2010; PEREIRA et al., 2016).

3.11 Fotodegradação

A fotodegradação ou degradação fotolítica é quando uma molécula se fragmenta em moléculas de menor peso molecular, ocorre formação de radicais, transferência e associação de energia devido a absorção de radiação UV, VIS e IR. Contudo, a maioria das incidências de casos de fotodegradação é a oxidação molecular, associada à absorção de radiação UV (GRANIZO, 2012; BRASLAVSKY, 2007).

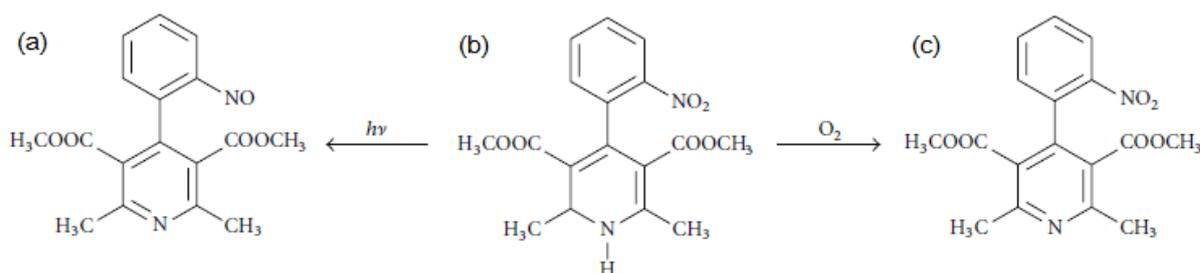
Para que a fotodegradação aconteça, é necessário que exista uma substância a ser degradada, o agente produtor de radiação fotolítica e condições físicas favoráveis (GRANIZO, 2012; VERHOEVEN, 1996).

A fotodegradação de uma molécula pode ocorrer também por excitação indireta, onde um grupo cromóforos da molécula absorve a radiação e atua doando esta energia absorvida para outra molécula que acaba sofrendo reação de degradação. A reação de fotodegradação por

ionizar e formar radicais moleculares, ocasiona reação de degradação contínua, sendo assim por muitas vezes após cessada a fonte de radiação, as reações de degradação continuam, contudo, em vezes é necessário um período mínimo de exposição a radiação luminosa para que as reações aconteçam, caso contrário, podem não ser observados os produtos da fotodegradação (GRANIZO, 2012; BRASLAVSKY, 2007).

Um grande número de substâncias de diversos segmentos são sensíveis a fotodegradação, mas sem dúvida um dos mais importantes é o setor farmacêutico. O setor farmacêutico estuda exhaustivamente as degradações de insumos farmacêuticos ativos (IFAs), entre elas a degradação fotolítica, que pode resultar em perda de potência ativa e seus produtos de degradação podem resultar em efeitos biológicos adversos (AHMAD et al., 2016). Devido a este fator, vários IFAs já possuem seus principais mecanismos e produtos de degradação elucidados, por exemplo, o nifedipino (NIF), demonstrado na Figura 15.

Figura 15 – Representação do (b) NIF e dos principais produtos de degradação o (a) Nitrosofenilpiridina (NITS) e (c) Nitrofenilpiridina (NITF).



Fonte: Adaptado de (AHMAD et al., 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Atualmente, não existem materiais a serem utilizados em embalagem para indústria farmacêutica no mercado, que seja transparente com capacidade de conter a radiação UV em seu espectro total, por esse motivo, foi analisado o filme produzido a partir da solução polimérica (PVB) e o filme sobreposto de PET/PVB.

O presente trabalho constituiu em formular uma solução filmogênica de PVB com absorvedores UV, posteriormente, produziu-se o filme propriamente dito a partir da solução filmogênica e produziu-se também um filme sobreposto de PET/PVB, ambos pelo método de *casting*, filmes estes com propriedades que barrem a radiação UV em seu espectro, desde o limite superior da radiação UV-C, até o espectro total da radiação UV-A. As amostras formuladas foram comparadas com os respectivos brancos (PET e PVB).

A avaliação das moléculas selecionadas como absorvedores de radiação UV, foram realizadas em termos de comparação de otimização da geometria, comparação das propriedades eletrônicas como absorção molecular e os OM envolvidos nas principais transições de interesse. Estas avaliações tiveram como principal objetivo demonstrar as características eletrônicas responsáveis por fornecer as moléculas em questão suas elevadas estabilidades a absorção UV já conhecidas.

As avaliações dos filmes de PVB foram realizadas em termos de espessura e transparência. No quesito transparência foram avaliadas a capacidade ou não de conter a radiação UV e se o filme apresenta alguma cor visual. O filme sobreposto PET/PVB foi avaliado da mesma maneira que o filme de PVB, contudo, foi avaliado também a eficiência prática do material como embalagem primária e como envoltório intermediário de um medicamento, o qual foi utilizado um IFA de baixa estabilidade UV já conhecida (NIF).

Associada a eficiência do filme sobreposto PET/PVB, foi avaliado o decréscimo do teor de matéria ativa e a identificação de produto(s) de degradação, decorrente(s) da radiação UV, avaliados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamentos

Lavadora ultrassônica, Elma modelo Sonic P; Vortex, Ika[®] modelo vortex 3; Estufa, Marconi modelo MA0331; Paquímetro digital, Mitutoyo modelo ABS *Digimatic Absolute*; Espectrofotômetro UV/VIS, BEL modelo UV-M51,UV/VIS; Cromatógrafo líquido de alta eficiência, Shimadzu modelo Promience-i[®] LC-2030C 3D, Balança analítica, Metler Toledo[®] XP-26; Câmara de fotoestabilidade, Ethik modelo 424 CF.

4.1.2 Insumos e reagentes

Polivinil butiral, Sigma-Aldrich® gral pronto para análise (P.A); Benzofenona, Dinâmica P.A; Dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato (Univil® A Plus), BASF grau farmacêutico; Etanol, Synthy P.A; Laminado PET para termoformagem, ClearPet® tipo cristal incolor; Metanol, Merck *High performance liquid chromatography* (HPLC); Acetonitrila, Biograde HPLC; Água, Milli-Q® ultrapurificada; Padrão de referência NIF, *United states pharmacopeia* (USP) substancia química de referencia (SQR); Padrão de referência NITS, USP SQR; Padrão de referência NITF, USP SQR.

4.1.3 Consumíveis

Coluna cromatográfica, Waters® modelo X-Terra MS C18 250 x 4,6 milimetro (mm) 5 μ m; Aparato de pré-coluna Phenomenex® guard cartridge; Pré-coluna, phenomenex C18 4,3 x 3,0 mm; Filtro, millex-HV millipore membrana PVDF 0,45 μ m hidrofóbica; Seringa, Descarpack 5mL

4.1.4 Programas

Resolvedor de dados cromatograficos, Waters Empower® 3; Resolvedor de dados UV/VIS, BEL UV professional 2; Programa de química quântica, Pacote ORCA versão 4.1.2; Descritor e editor molecular, Avogadro versão 2.0.

4.2 Métodos

4.2.1 Métodos computacionais

4.2.1.1 Metodologia para construção e otimização das geometrias moleculares

Para o desenho e construção das moléculas foi utilizado o software Avogadro. As estruturas foram desenhadas manualmente e otimizado pelo método do campo de força MMFF nativo do próprio software em 4 etapas e a energia foi minimizada até chegar a 0.

Posteriormente a otimização final da geometria foi realizada com o software ORCA, com o funcional B3LYP e base 6-31G com refinamento de dados nível 7 e SCF em alta restrição em vácuo absoluto.

4.2.1.2 Metodologia para os cálculos das propriedades eletrônicas

A partir das geometrias otimizadas foi calculado as propriedades eletrônicas dos absorvedores UV utilizando o modelo DT-DFT do ORCA com o funcional B3LYP com bases def2-QZVP e base auxiliar def2/JK com refinamento de dados nível 7 e SCF com convergências normais.

Para visualizar as excitações eletrônicas, f e visualização dos OMs utilizou-se o software Avogadro. Os dados de absorção e geometria calculados pelo ORCA foram comparados com os dados obtidos experimentalmente e da literatura.

4.2.2 Metodologia para preparação da solução polimérica

A solução polimérica foi preparada utilizando PVB, benzofenona e DHHB, conforme Tabela 3. Após a pesagem foram adicionados 10 mL de etanol como diluente e levado a lavadora ultrassônica por 15 minutos (min), posteriormente, a amostra foi a vórtex por 2 min para completa homogeneização e esperado cerca de 60 segundos para que as bolhas formadas no processo de vórtex saíssem da solução polimérica.

Tabela 3 – Massa em mg de cada solução Polimérica.

Reagentes	Filme 0	Filme 1
PVB	1000	1000
DHHB	0	125
Benzofenona	0	50

4.2.3 Metodologia para preparação dos filmes

A preparação do filme foi realizado a partir do item 4.2.2, através do método de *casting*, com evaporação de solvente em temperatura controlada. As amostras foram preparadas de duas formas, com a solução polimérica diretamente depositada em cima do substrato PET e no outro a solução polimérica foi depositada sobre placas de silicone. Ambas foram levadas a estufa a 65 °C por 20 min.

Os corpos de prova foram preparados em quantidades de volumes diferentes por área de solução polimérica, conforme Tabela 4. Os volumes foram adicionados com auxílio de pipeta e para determinar a área exata foi utilizado gabaritos com área de 25 cm² (5 x 5 cm), com o intuito de produzir filmes com maior e menor espessura para assim ser avaliada a interferência da espessura nas análises físico químicas.

Tabela 4 – Preparação dos corpos de prova em $\mu\text{L cm}^{-2}$.

Espessura	Filmes 0 e 1
a	20
b	40
c	60

4.2.4 Metodologia para preparação dos corpos de prova

Após a secagem dos filmes conforme item 4.2.3, com gabarito nas dimensões de 4 x 4 cm, foram retiradas as bordas do filme as quais possuíam irregularidades.

Para as análises de T , os corpos de prova foram cortadas novamente com o auxílio de um gabarito nas dimensões de 1 x 4 cm, foi cortado para que os mesmos pudessem ser acomodados no suporte para cubetas.

4.2.5 Metodologia para avaliação da espessura dos filmes

A espessura de um filme pode ser definida como a distância entre a superfície superior e inferior de um material, portanto, para análise de espessura do filme foi utilizado paquímetro digital. A espessura foi determinada através da média de 5 pontos distintos do filme, o qual possui uma área de 20 cm², com as medições sendo realizadas nas laterais e no meio do filme (SGANZERLA.W.G.VEECK.A.P.L, 2017; SANTANA, 2015).

4.2.6 Metodologia para avaliação da capacidade de contenção da radiação UV

Avaliou-se os materiais de embalagens através da transmissão de luz em (% T), conforme Equação 1. A determinação da transmitância em % dos materiais foram obtidas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS, com varredura de 190 a 800 nm com resolução de 1,2 nm e capacidade de varredura de no máximo 60 nm/min.

4.2.7 Avaliação do filme como embalagem fotoprotetora através da fotoestabilidade do NIF

A metodologia utilizada para determinação do teor de NIF e identificação de produtos de degradação, baseou-se na metodologia USP 38. O método emprega coluna cromatográfica, cuja especificação é C18 250 mm x 4,6 mm, 5 μ m, com fluxo de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 25 μ L e detecção em 235 nm (USP, 2011; GRANIZO, 2012). Realizou-se uma pequena alteração na proporção da Fase Móvel (FM), a qual originalmente possui composição da mistura dos solventes metanol, acetonitrila e água nas proporções (25:25:50/v:v:v) e a metodologia proposta utiliza as proporções de (23:23:54/v:v:v), a alteração se fez necessário devido as especificações de limite dos análogos de NIF, as impurezas NITF e NITS serem de 0,20 %. Em testes anteriores a este trabalho foi observado que em degradação acima de 2,5 % a impureza NITF coeluiu com o pico do NIF. A metodologia encontra-se dentro das condições de variação preconizada pelo capítulo 621 (USP, 2011).

4.2.7.1 Preparo das amostras

4.2.7.1.1 Solução NIF Estoque

Foram transferidos 20 mg do padrão USP de NIF para um balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se 5 mL de metanol e levado em ultrassom a 37 Hz a temperatura ambiente até completa solubilização. Após a solução reestabelecer equilíbrio térmico com o ambiente, foi completado o volume até a altura do menisco com metanol (USP, 2011).

4.2.7.1.2 Soluções calibração

As diluições da solução NIF para curva de calibração partiram da solução NIF estoque e procederam conforme Tabela 5. Transferiu-se os volumes correspondentes as concentrações e avolumado até a altura do menisco com FM. Por fim, foi filtrada esta solução com filtro PVDF 0,45 μm .

Tabela 5 – Concentrações e diluições para curva de calibração de NIF.

Nível (%)	Volume em (mL) da solução estoque de NIF	Balão volumétrico (mL)	Concentração (mg mL^{-1})
120	0,6		0,12
100	0,5		0,10
80	0,4	10	0,08
60	0,3		0,06
40	0,2		0,04

4.2.7.1.3 Solução NITF

Transferiu-se 2,5 mg do padrão análogo USP de NITF para um balão volumétrico de 25 mL, adicionou-se 10 mL de metanol e levado á ultrassom a 37 Hz a temperatura ambiente até completa solubilização. Após aguardo-se a solução reestabelecer equilíbrio térmico com ambiente e completou-se o volume do balão até a altura do menisco com metanol. Por fim, foi filtrada esta solução com filtro PVDF 0,45 μm (USP, 2011).

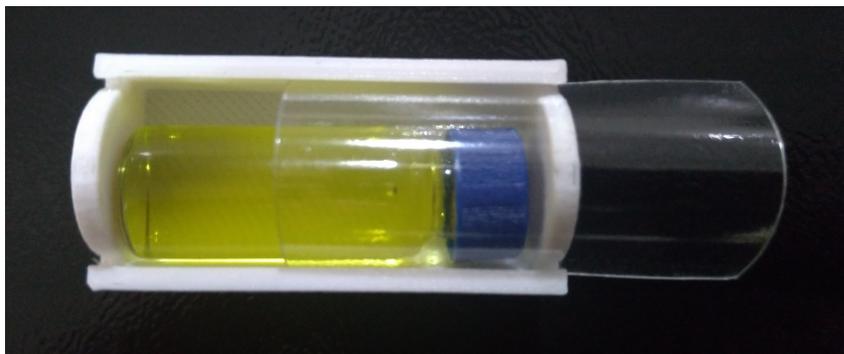
4.2.7.1.4 Solução NITS

Transferiu-se 2,5 mg do padrão análogo USP de NITS para um balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se 10 mL de metanol e levado a ultrassom a 37 Hz a temperatura ambiente até completa solubilização. Após aguardo-se a solução reestabelecer equilíbrio térmico com ambiente e completou-se o volume do balão até a altura do menisco com metanol. Por fim, filtro-se esta solução com filtro PVDF 0,45 μm (USP, 2011).

4.2.7.1.5 Solução teste teor de NIF

Transferiu-se 400 mg do padrão USP de NIF teste para um balão volumétrico de 20 mL, adicionou-se 15 mL de metanol e levado em ultrassom a 37 Hz e temperatura ambiente até completa solubilização. Após aguardou-se a solução reestabelecer equilíbrio térmico com ambiente e o volume foi completado até a altura do menisco com metanol. Transferiu-se para vial transparente, apropriado para CLAE de 2 mL com tampas de septo sem corte. Os vials foram acondicionados no aparato criado para finalidade de acomodar o vial e sobrepor o filme, conforme Figura 16.

Figura 16 – Foto do aparato criado para acomodar o vial (com solução de NIF) e o filme de PET/PVB sem absorvedores UV de $40 \mu\text{L cm}^{-2}$.



Fonte: Próprio Autor.

As amostras dos filmes PET/PVB foram acondicionadas na câmara de foto degradação juntamente com a amostra zero (vial com o aparato sem filme) e com a amostra controle (amostra com aparato revestida com papel alumínio). Realizou-se as coletas nos tempos amostrais de 0, 30, 90 e 150 min. Após cada tempo amostral, transferiu-se 0,1 mL das soluções contidas nos vial para balão volumétrico de 20 mL e avolumado até a altura do menisco com FM. Por fim, filtrou-se estas soluções com filtro PVDF $0,45 \mu\text{m}$.

4.2.7.1.6 Avaliação das amostras

As avaliações para a determinação dos teores das amostras foram realizadas em comparação com os respectivos padrões da substância química de referência.

Foram injetadas as soluções NIF, NITF e NITS, registrado os cromatogramas e identificado o respectivo pico. Injetou-se também as soluções calibração do sistema, de modo que a solução calibração em nível 100 % foi injetada em triplicata para avaliação da repetibilidade do injetor e posteriormente, a curva de calibração e as soluções teste. Calculou-se o teor do ativo, conforme equação 2 (USP, 2011).

$$x = \frac{b + y}{a} \quad (2)$$

Onde, x é a concentração em mg mL^{-1} de NIF presente nas soluções teste, a é o coeficiente angular da reta, b o coeficiente linear e y é a área referente ao pico analisado nos cromatogramas das soluções teste.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

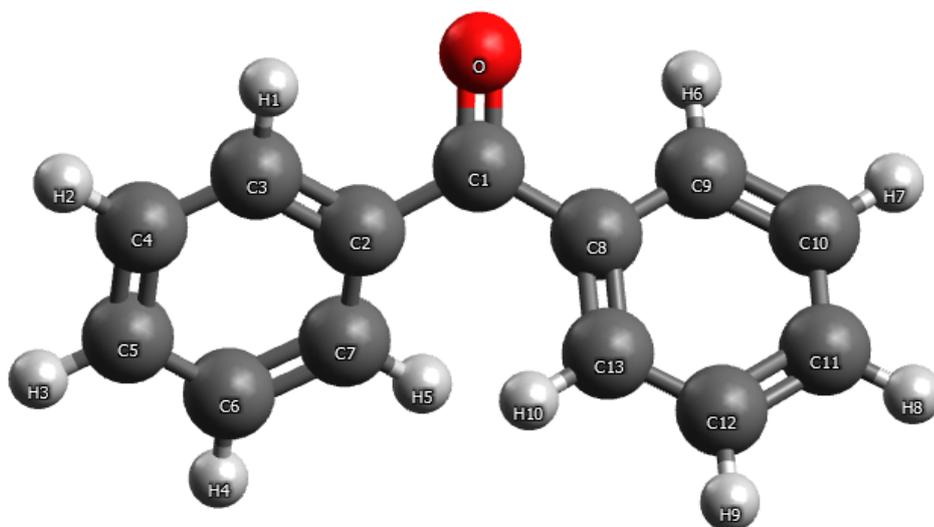
5.1 Otimização da geometria e análise conformacional

Após desenhada as estruturas e otimizá-las pelo software Avogadro pelo método de MM, as estruturas moleculares foram otimizadas utilizando o software ORCA pelo método DFT. Os resultados obtidos foram comparados com dados cristalográficos experimentais disponíveis no *Crystallography Open Database (COD)*, e no *Cambridge Structural Database (CSD)*.

5.1.1 Benzofenona

A numeração dos átomos da benzofenona estão conforme Figura 17. Os comprimentos de ligações, ângulos e torção estão apresentados na Tabela 6.

Figura 17 – Numeração dos átomos da molécula de Benzofenona.



Fonte: Próprio Autor

A Benzofenona possui uma estrutura polimórfica conhecida, devido a este motivo os resultados de otimização de geometria obtidos foram comparados com os dados cristalográficos de estrutura da benzofenona α -ortorrômbica estável e β -metaestável, de [Kutzke et al. \(2000\)](#) e [Girdwood \(1998 apud KUTZKE et al., 2000\)](#), foi comparado também com os resultados obtidos por [CORRÊA.B.A.M \(2010\)](#) com função de base 6-31G* com o programa Spartan 08.

Tabela 6 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico e experimentais da molécula de benzofenona.

Ligações	6-31G	6-31G* ^a	α -ortorrômbica ^b	β -metaestável ^b
C1 O	1,254 Å	1,249 Å	1,246 Å	1,211 Å
C1 C2	1,494 Å	1,499 Å	1,445 Å	1,489 Å
C1 C8	1,494 Å	1,456 Å	1,482 Å	1,496 Å
C2 C1 C8	121,16°	121,80°	123,48°	117,1°
C3 C2 C1 O	25,62°	-	26,4°	27,0°
O C1 C8 C9	25,69°	-	29,1°	41,2°
Ângulos dos anéis	51,80°	-	54,4°	64,3°

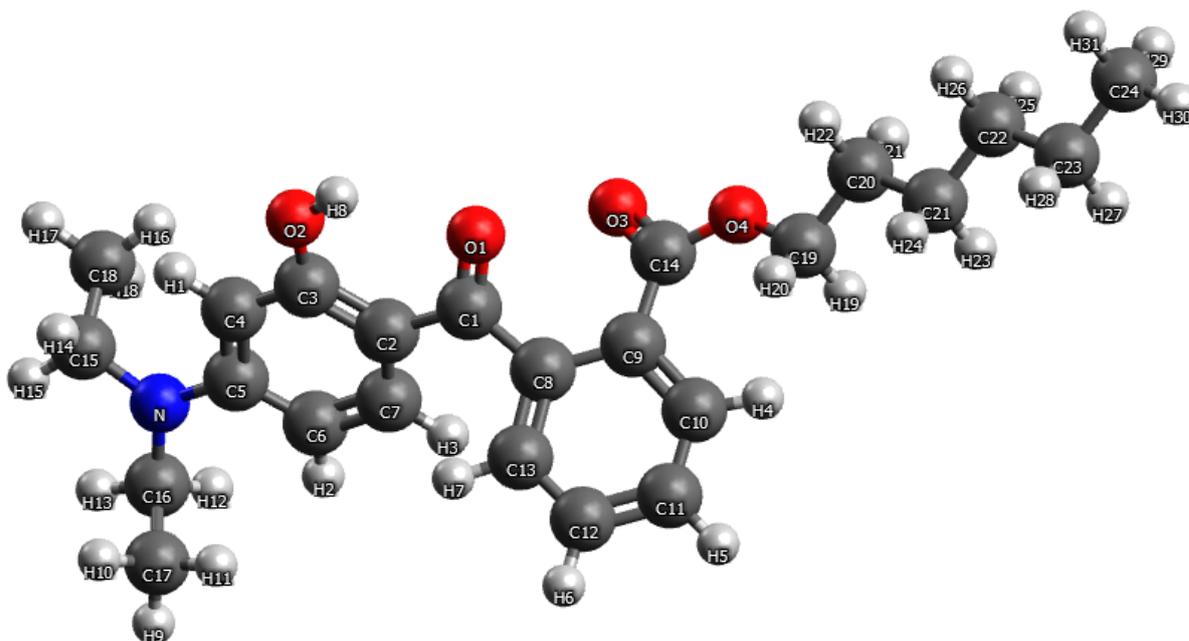
^a CORRÊA.B.A.M (2010); ^b Girdwood (1998 apud KUTZKE et al., 2000).

Os valores de comprimento e ângulos de ligações calculados encontram-se de acordo com resultados experimentais e teóricos, obteve-se erros máximos de 0,05 Å e 3,4° quando comparados com e a Benzofenona α -ortorrômbica estável. Quando comparada com a benzofenona em sua forma β -metaestável obteve erros máximos de 0,04 Å e 15,51° e 0,01 Å . São valores aceitáveis, visto que os dados cristalográficos experimentais obtidos por cristalografia de raio X de cristal de ponto único sofrem tratamento dos dados da célula unitária para chegarem a coordenadas fracionárias aproximadas e conseqüentemente nas geometrias 3D aproximada das moléculas.

5.1.2 Dietilamino Hidroxibenzoil Hexil Benzoato

O DHHB não possui dados cristalográficos disponíveis no COD, e no CSD, por este motivo os resultados de otimização de geometria obtidos não serão comparados com resultados experimentais e até o momento não foram encontrado dados conformacionais teóricos para comparação. A numeração dos átomos estão conforme Figura 18. Os comprimentos de ligações, ângulos e torção estão na Tabela 7.

Figura 18 – Numeração dos átomos da molécula de DHHB.



Fonte: Próprio Autor

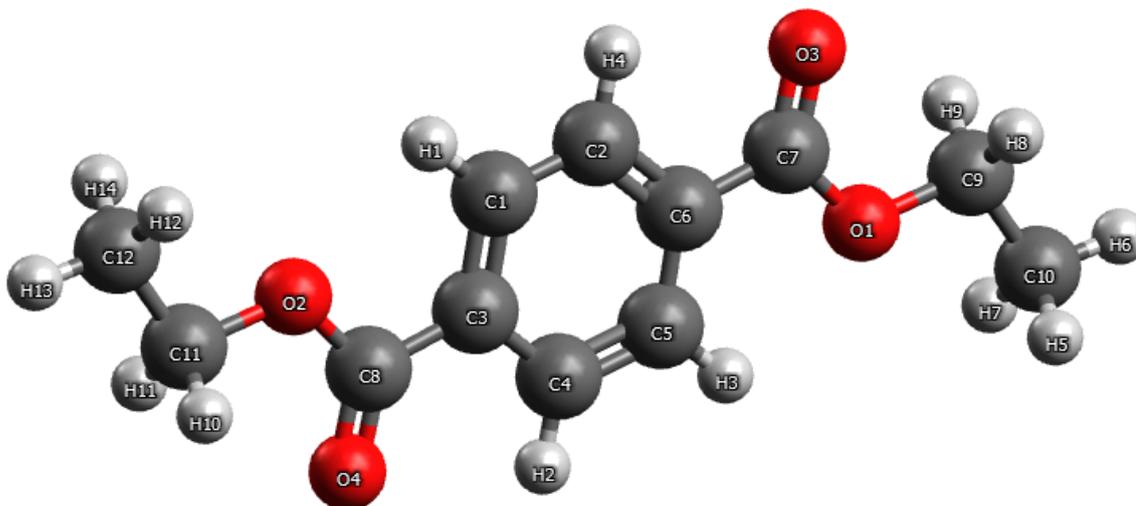
Tabela 7 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico da molécula de DHHB.

Ligações	6-31G
C1 O	1,284 Å
C1 C2	1,443 Å
C1 C8	1,496 Å
C2 C1 C8	122,6°
C3 C2 C1 O	6,8°
O C1 C8 C9	43,9°
Ângulos dos anéis	50,8°

5.1.3 Monômero de Polietileno tereftalato

O polietileno tereftalato e a maioria dos polímeros em geral exibem estruturas semi-cristalinas, ou seja, apresentam no meio de uma grande região amorfa micro regiões cristalinas. Destas micro regiões cristalinas podem ser obtidos dados cristalográficos e conseqüentemente as coordenadas fracionárias das posições dos átomos. Devido a dificuldade de se calcular otimização de geometria de polímeros uma boa alternativa é calcular a otimização de geometria apenas do monômero do polímero, conforme foi proposto no presente trabalho. Por este motivo, os resultados de otimização de geometria foram comparados com os dados cristalográficos obtidos por Bailey (1949), para o Dietileno tereftalato e por Daubeny, Bunn e Brown (1954), para as micro regiões cristalinas do PET. A numeração dos átomos estão conforme Figura 19. Os valores de ângulos de ligação e torção estão na Tabela 8.

Figura 19 – Numeração dos átomos da molécula de Dietileno tereftalato.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 8 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico e experimentais da molécula do Monômero do polietileno tereftalato (Dietileno tereftalato) e da estrutura cristalina do PET.

Ligações	Polietileno tereftalato ^a	Dietileno tereftalato ^b	Dietileno tereftalato 6-31G
C6 C7	1,490 Å	1,480 Å	1,484 Å
C7 O3	1,270 Å	1,280 Å	1,241 Å
C7 O1	1,340 Å	1,320 Å	1,374 Å
O1 C9	1,440 Å	1,510 Å	1,482 Å
C9 C10	1,490 Å	1,550 Å	1,517 Å
O3 C7 O1	-	125°	122,3°
C2 C6 C7	-	118°	118,0°
C6 C7 O1	-	115°	112,9°
C6 C5 C4	-	119°	119,8°

^a Bailey (1949); ^b Daubeny, Bunn e Brown (1954).

Os valores de ângulos e comprimento de ligação calculados para a geometria otimizada encontra-se de acordo os resultados experimentais do Dietileno tereftalato obtidos por Bailey (1949), obteve-se erro máximo de 0,054 Å e 2,7°. Quando comparado com resultados experimentais do cristais do PET obtidos por Daubeny, Bunn e Brown (1954), obteve erro máximo de 0,042 Å.

São valores aceitáveis, visto que os dados cristalográficos experimentais obtidos por cristalografia de raio X sofrem tratamento dos dados da célula unitária para chegarem a coordenadas fracionárias aproximadas e conseqüentemente nas geometrias 3D aproximada das moléculas.

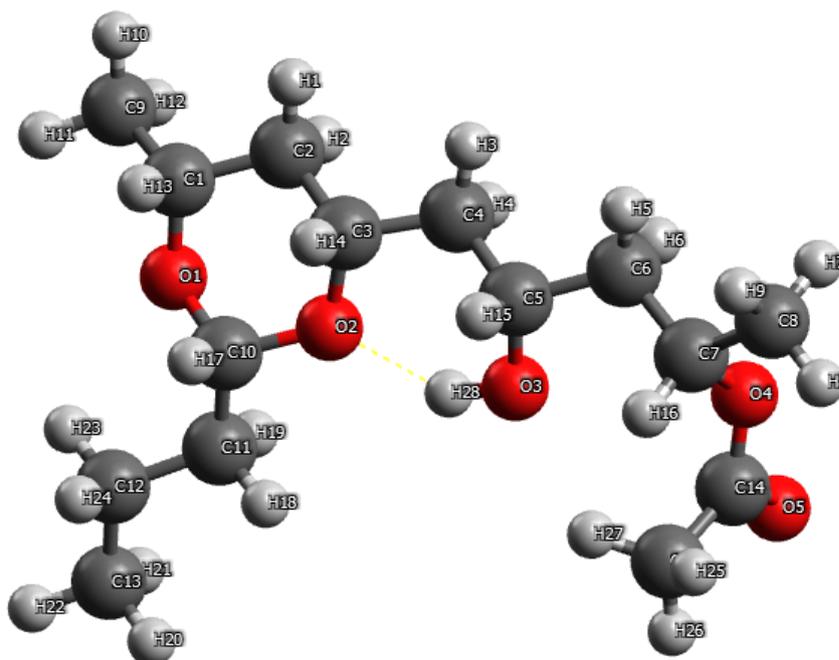
Quando comparado os resultados experimentais dos dados cristalográfico do PET e do Dietileno tereftalato, pode-se observar elevada semelhança nos comprimentos de ligação, obtendo erro máximo de 0,07 Å o que é uma variação aceitável. Para comparar as semelhanças

dos valores foi realizado o teste estatístico de ANOVA de ponto único e obteve *p*-valor de 0,99 que é maior que 0,05, portanto, não rejeita-se a hipótese nula, ou seja, não existe diferença significativa nas medidas. Devido alta semelhança nas estruturas podemos concluir que não teve diferenças significativas ao ter sido escolhido o Dietileno tereftalato ao invés do PET para otimizar a geometria em vácuo e para posterior cálculos de UV-VIS.

5.1.4 Monômeros Poli Vinil Butiral (terpolímero)

A numeração dos átomos esta conforme Figura 20. Os comprimentos de ligações, ângulos, torção e energia estão apresentados na Tabela 9.

Figura 20 – Numeração dos átomos da molécula do terpolímero de PVB.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 9 – Comprimentos e ângulo de ligação teórico da molécula do PVB.

Ligações	6-31G
C1 C2	1,537 Å
C1 O1	1,475 Å
C5 O3	1,456 Å
H28 O2	1,851 Å
C7 O4	1,481 Å
C14 O4	1,386 Å
C14 O5	1,231 Å
O1 C10 O2	110,6°
O5 C14 O4	117,7°

O PVB não possui dados cristalográficos disponíveis no COD, e no CSD, por este motivo os resultados de otimização de geometria obtidos não serão comparados com resultados experimentais e até o momento não foram encontrados dados conformacionais teóricos para comparação.

5.2 Avaliação dos espectros UV experimentais e previsão das linhas de transição teóricas e suas relações estruturais

Após a otimização da geometria conforme item 5.1, cálculos DT-DFT foram realizados para estimar as linhas de transição dos absorvedores UV. As transições foram obtidas a partir de 4 excitações. Os dados foram comparados com os resultados obtidos experimentalmente no presente trabalho e com resultados disponíveis na literatura.

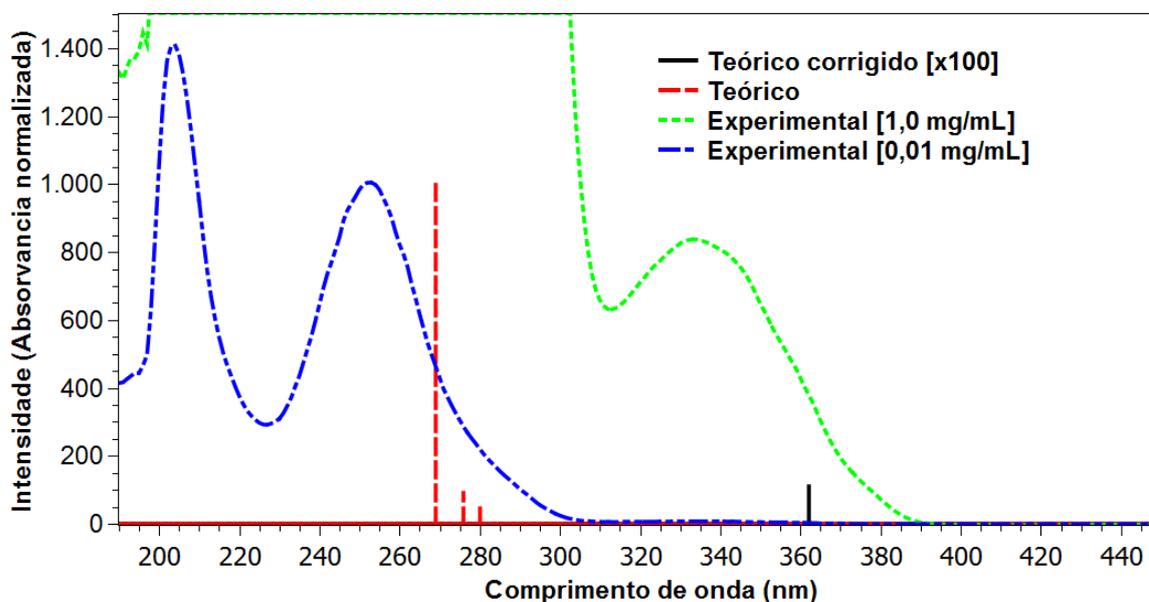
Para avaliação teórica das transições eletrônicas máximas foram utilizados os elementos de saída dos cálculos DT-DFT, onde foram avaliados os orbitais contribuintes para a formação da transição eletrônica de máxima absorção.

5.2.1 Benzofenona

A transição eletrônica da benzofenona, foi comparada com os dados obtidos por CORRÊA.B.A.M (2010), com função de base 6-31G* com o programa Spartan 08 e experimentalmente em concentração de 1 mg ml^{-1} e $0,01 \text{ mg ml}^{-1}$ em etanol. Os dados experimentais foram comparados com resultados obtidos por Castro, Blanco e Giordano (2000).

Os espectros experimentais e transições teóricas estão demonstrados na Figura 21.

Figura 21 – Espectro UV experimental e linhas de transição da Benzofenona



Os λ máximos experimentais e as linhas de transição teóricas juntamente com os valores de energia em e^{-V} , f e estados excitados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de λ e suas energias em e^{-V} para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos

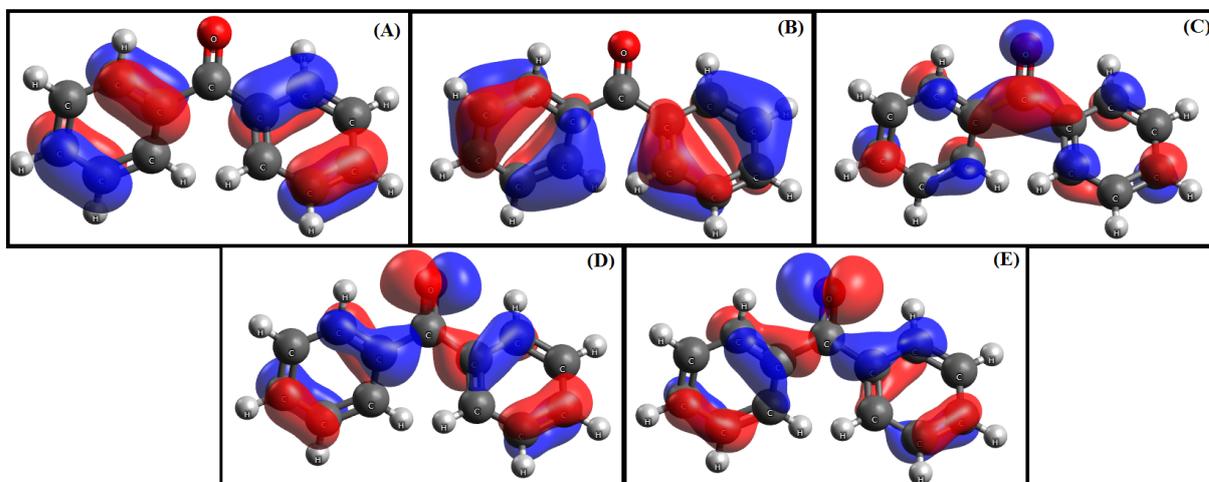
Identificação	λ	Energia (e^{-V})	f	S
	204	6.078	-	-
Experimental	253	4,901	-	-
	334	3.712	-	-
Experimental	206	6.019	-	-
Castro, Blanco e Giordano (2000)	252	4.920	-	-
	334	3,712	-	-
	268,8	4.613	0,3225	4
Teórico	275,8	4,495	0,0290	3
	280,4	4,422	0,0144	2
	362,4	3.421	0,0011	1
Teórico	246,5	5.030	0,1825	4
CORRÊA.B.A.M (2010)	339,6	3.651	0,0016	1

Experimentalmente nas concentrações de $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$ e 1 mg mL^{-1} os λ máximos respectivos obtidos foram de 253 e 334 nm, os valores obtidos experimentalmente por [Castro, Blanco e Giordano \(2000\)](#), foram muito semelhantes com λ de 252 e 334 nm. Os λ calculados para a benzofenona foram de 268,8 para S_4 e 362,4 para S_1 com f de 0,323 e 0,001 respectivamente, as transições calculadas apresentaram valores próximos, com erro quando comparado ao espectro experimental de 14 e 28 nm respectivamente, o que representa um erro percentual de 5,53 e 8,38, quando comparado as variações em e^{-V} com os resultados experimentais obteve-se um erro de 0,288 para S_4 e 0,291 para S_1 , mas erros menores que 0,5 são considerados bons. A f de 0,001 para o λ de 362,4 sugere uma absorção extremamente baixa, o que se mostra semelhante no espectro experimental da benzofenona que é imperceptível a concentração de $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$.

[CORRÊA.B.A.M \(2010\)](#) obteve resultados satisfatórios utilizando a mesma função de base, mas polarizada (6-31G*), os λ calculado foram de 246,5 e 339,6 nm com f de 0,183 e 0,002.

A avaliação teórica da transição eletrônica da benzofenona foi comparada com os dados obtidos por [CORRÊA.B.A.M \(2010\)](#), com função de base 6-31G* com o programa Spartan 08 e com a literatura. A Figura 22 demonstra os principais orbitais envolvidos nas transição eletrônica.

Figura 22 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pelas transições $S_0 \rightarrow S_4$ e $S_0 \rightarrow S_1$; (A) Homo -2, (B) Homo -3, (C) LUMO, (D) Homo -4, (E) Homo.



Fonte: Próprio Autor

A transição eletrônica do $S_0 \rightarrow S_1$, ocorre em maior peso em contribuição dos orbitais de fronteira HOMO \rightarrow LUMO e HOMO -4 \rightarrow LUMO, com peso nas contribuições respectivas de 76 e 22 %, pode se observar na Figura 22 que os orbitais de fronteira HOMO e HOMO -4 são bem semelhantes no coeficiente de distribuição eletrônica, a densidade eletrônica está distribuída principalmente sobre a carbonila e os anéis benzênicos, a distribuição sobre o O da carbonila apresenta características de orbital n também conhecido como orbitais dos pares isolados segundo Pavia et al. (2014), observa-se uma distribuição parcialmente sobre os carbonos C3, C2, C1, C8 e C9, mostrando uma interação entre os anéis benzênicos e a carbonila. Pode-se observar que a distribuição eletrônica sobre os anéis apresentam características de orbital π devido a distribuição eletrônica estar sobre os carbonos e por possuir superfícies nodais no mesmo plano dos anéis, contudo os carbonos C2 e C8 estão interagindo com o carbono C1 da carbonila, portanto, este orbital não possui uma ligação π pura, possui uma interação l ocasionada pela participação do orbital n da carbonila no orbital π do anel benzílico.

A transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_4$, ocorre em maior peso em contribuição dos orbitais de fronteira HOMO -2 \rightarrow LUMO e HOMO -3 \rightarrow LUMO, com peso nas contribuições respectivas de 58 e 34 %, pôde se observar na Figura 22 que os orbitais de fronteira HOMO -2 e HOMO -3 possuem densidade eletrônica sobre os anéis benzênicos, que encontra-se distribuído sobre os pares de átomos de carbono no caso do HOMO -2 e sobre trios de carbono no HOMO -3, e com as superfícies nodais distribuídas entre os planos dos anéis, indicando características de orbital π . Os baixos pesos nas contribuições eletrônicas, segundo Cunha (2018), pode ser explicado pela aromaticidade do anel.

O orbital LUMO possui planos nodais entre os carbonos nos anéis benzílicos indicando características de orbital π^* , na carbonila pôde-se observar que possui um nódo entre o C1 e o

O indicando também um orbital π^* . Observou-se que o coeficiente de distribuição encontra-se em maior densidade nos carbonos C2 e C8 dos anéis fenílicos e C1 da carbonila.

Com os resultados observados conclui-se que a transição de menor energia $S0 \rightarrow S1$ é majoritariamente do tipo $n \rightarrow \pi^*$ com uma interação l entre os orbitais n da carbonila e π dos anéis benzênicos sendo então $nl(\pi) \rightarrow \pi^*$ e a transição de maior energia $S0 \rightarrow S4$ é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A Figura 22, demonstra que o excedente de energia ocasionado pela adsorção da radiação tanto do estado $S1$ quanto $S4$ é suprido pela deficiência da densidade de e^- do carbono C1 da carbonila.

Segundo Castro, Blanco e Giordano (2000), os orbitais π dos grupos benzílicos podem interagir com o orbital π da carbonila por efeito indutivo perdendo seus caracteres individuais parcialmente formando um OM que estabiliza o sistema em caso de deficiência de elétron. A estabilização do sistema citado por Castro, Blanco e Giordano (2000), e observada no presente trabalho pode explicar a elevada estabilidade relativa que a molécula da benzofenona possui quando exposta a radiação UV.

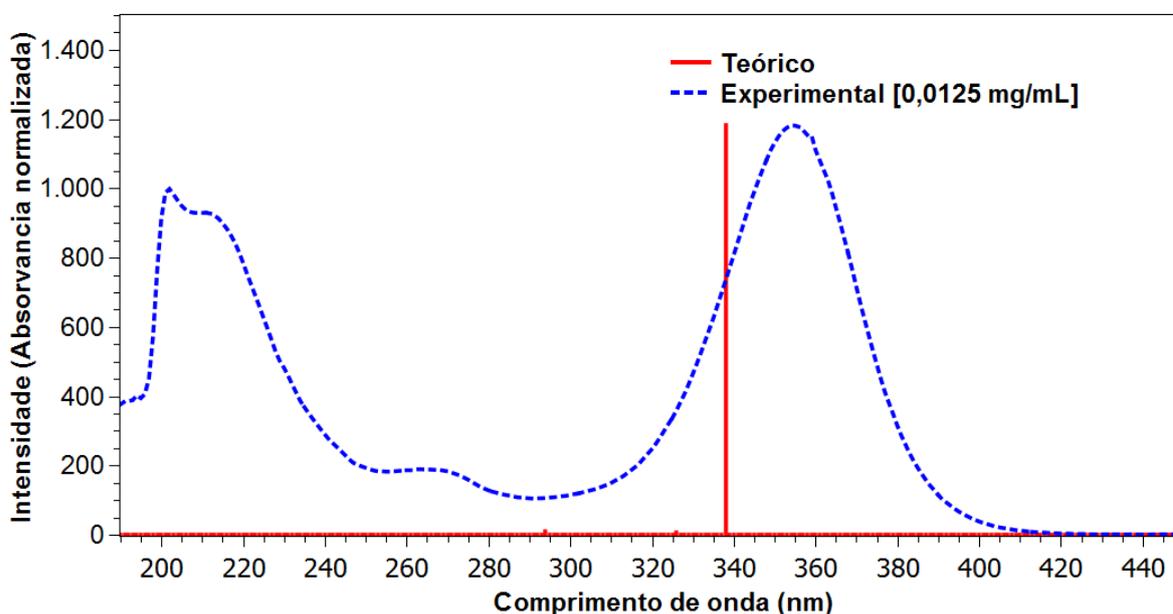
Os resultados encontrados no presente trabalho encontra-se de acordo com os resultados experimentais de Castro, Blanco e Giordano (2000), e teóricos de CORRÊA.B.A.M (2010), que obteve para a benzofenona orbitais moleculares com coeficiente de distribuição eletrônica muito semelhantes com os obtidos no presente trabalho.

5.2.2 Dietilamino Hidroxibenzoil Hexil Benzoato

A transição eletrônica do DHHB, foi comparada com os dados obtidos por Kao et al. (2021) com função de base 6-31G** com solvatação *Conductor-like Polarizable Continuum Model* (CPCM) em metanol e experimentalmente em concentração de 0,0125 mg ml⁻¹ em etanol. Os dados experimentais foram comparados com resultados obtidos por QRA (2008) em metanol e por Kao et al. (2021) em cicloexano.

Os espectros experimentais e transições teóricas estão demonstrados na Figura 23, as f foram normalizadas com a absorvância das amostras para melhor visualização.

Figura 23 – Espectro UV experimental e linhas de transição experimentais do DHHB



Fonte: Próprio Autor

Os λ máximos experimentais e as linhas de transição teóricas juntamente com os valores de energia em e^-V , f e estados excitados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de λ e suas energias em e^-V para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos

Identificação	λ	Energia (e^-V)	f	S
Experimental	202	6,138	-	-
	264	4,696	-	-
	354	3,502	-	-
Experimental QRA (2008)	210	5,904	-	-
	266	4,661	-	-
Experimental Kao et al. (2021)	344 ^a	3,604	-	-
	355 ^b	3,492	-	-
	338,2	3,666	0,5397	1
Teórico	326,0	3,803	0,0380	2
	321,6	3,855	0,0031	3
	293,7	4,222	0,0482	4
Teórico Kao et al. (2021)	357 ^b	3,473	0,63	1

^acicloexano; ^bmetanol.

Experimentalmente na concentração de $0,0125 \text{ mg mL}^{-1}$ o λ máximo foi de 354 nm, QRA (2008) obteve 356 nm quando utilizado metanol como solvente e Kao et al. (2021), utilizando metanol obteve 355 nm e com cicloexano obteve máximo de absorção em 344 nm. O λ encontrado experimentalmente em etanol esta de acordo com encontrado por QRA (2008)

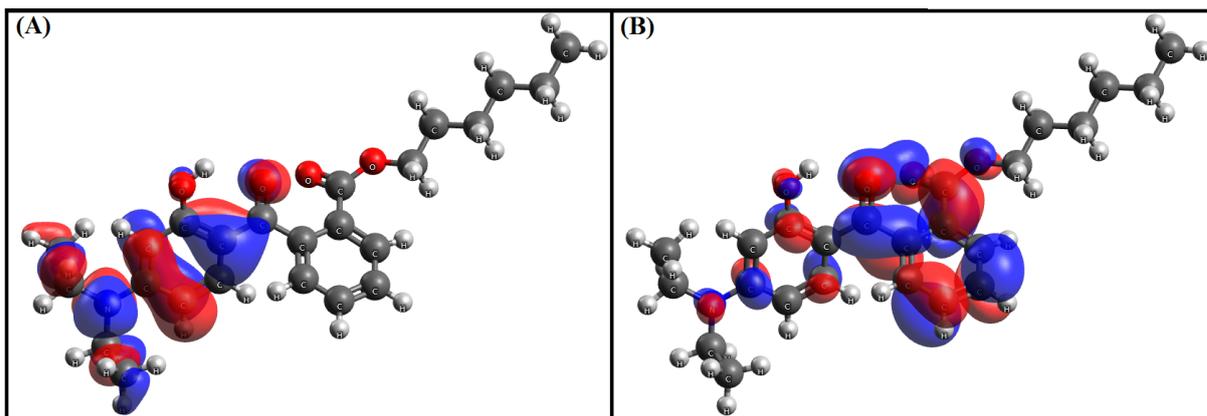
e Kao et al. (2021) em metanol, quando comparado com os resultados obtidos por Kao et al. (2021) em ciclohexano, pode ser observado $\Delta\lambda = -10$ nm, gerando assim um efeito hipsocrômico do solvente.

O λ máximo calculado para o DHHB foi de 338 para S_1 com f de 0,5397, a transição calculada apresenta valores próximos dos experimentais com erro quando comparado com etanol de +16 nm e quando comparado com ciclohexano de +6 nm representando erro percentual de 4,52 e 1,74, respectivamente e quando comparado as variações em e^-V com os resultados experimentais obteve-se erro de 0,166 e 0,064, respectivamente. Os resultados são satisfatórios visto que o cálculo realizado não incluem interações com *clusters* de moléculas e solvatação, é mais prudente que a comparação dos cálculos de transição realizados seja mais próximos dos resultados experimentais realizado por Kao et al. (2021) em ciclohexano, devido aos solventes apolares não formarem complexo solvente soluto pela ligação de hidrogênio, interagindo menos intimamente com DHHB deixando a molécula com um maior grau de liberdade, apresentando características mais próximo de um gás do que quando comparado com solventes polares que interagem mais intimamente com o DHHB deslocando o λ .

Kao et al. (2021) obteve resultados mais satisfatórios utilizando a mesma função de base, mas polarizada (6-31G**) com solvatação CPCM em metanol, o λ calculado foi de 357 nm com f de 0,63.

A avaliação teórica da transição eletrônica do DHHB foram comparados com os dados obtidos por Kao et al. (2021), com função de base 6-31G*. A Figura 24 demonstra os principais orbitais envolvidos na transição eletrônica.

Figura 24 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pelas transições $S_0 \rightarrow S_1$; (A) Homo, (B) Lumo.

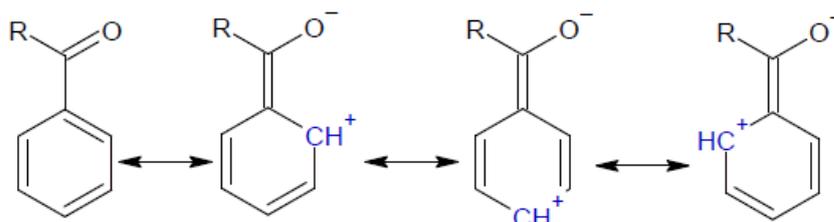


Fonte: Próprio Autor

A transição eletrônica do $S_0 \rightarrow S_1$, ocorre em maior peso em contribuição dos orbitais de fronteira HOMO \rightarrow LUMO com peso de 87 %, pôde-se observar na Figura 24 que o orbital HOMO possui densidade eletrônica principalmente distribuída sobre o anel fenílico que possui os auxocromos hidroxila e dietilamina com as superfícies nodais distribuídos entre o plano do anel, apresentando características de orbital π , pode ser observado uma interação de caráter l

na distribuição eletrônica entre o carbono $C1$ da carbonila central com os carbonos $C2$, $C3$ e $C7$ do anel que mantém o caráter π , isso pode ser explicado por Pavia et al. (2014), que sugere que alguns substituintes são capazes de realizar conjugação π , geralmente substituintes em que eles mesmos são cromóforos, que é o caso da carbonila central, a carbonila contém orbitais π , formando uma interação l entre os orbitais π do anel e da carbonila, conforme representação genérica da Figura 25.

Figura 25 – Representação da conjugação entre o anel e o substituinte.



Fonte: Adaptado de (PAVIA et al., 2014)

Kao et al. (2021), que em seu trabalho estudou as formas tautoméricas do DHHB nas formas enol e cetônica e demonstrou por cálculos DT-DFT que a forma mais estável para o DHHB é a forma enol (a mesma forma proposta no presente trabalho), porém quando utilizado solvente apolar a transição eletrônica de $S0 \rightarrow S1$ não oferece barreira sendo $S0$ o estado enol e $S1$ o estado cetônico, ocorrendo a *excited state hydrogen transfer* (ESHT), pode se inferir assim, que a interação $l \pi$ do anel com a $C1$ da carbonila é decorrente desta facilidade em que o DHHB possui em realizar a ESHT. Pode ser observado uma densidade eletrônica com menor volume sobre os auxocromos hidroxila, dietilamina e a carbonila central, característicos de orbital n referente aos pares isolados de e^- .

O orbital LUMO possui o coeficiente de densidade eletrônica distribuída principalmente no anel fenílico que contém o grupo éster, os planos nodais estão distribuídos entre os carbonos formado por 4 lóbulos característicos de orbital π^* do anel aromático, é também observado uma interação l entre os orbitais π^* da carbonila e do anel entre os carbonos $C1$ e $C8$, a mesma interação l pode ser observada entre o carbono $C14$ do grupo éster e o $C9$ do anel.

Com os resultados observados pôde-se inferir que a transição de $S0 \rightarrow S1$ é majoritariamente $\pi \rightarrow \pi^*$, com uma interação antiligante (a) dos orbitais n dos auxocromos, sendo então $\pi a(n) \rightarrow \pi^*$. A Figura 24, demonstrou a transferência de densidade eletrônica em HOMO no anel que contém os auxocromos para LUMO no anel que contém o éster. Segundo Kao et al. (2021) espera se que em solvente apolar, ao absorver a radiação, o DHHB realize o ESHT e volte ao estado fundamental por transferência de energia vibracional e por consequência conversão interna com transferência de hidrogênio. No caso de solventes polares, espera se que ao absorver a radiação, o DHHB realize a transferência de carga (densidade eletrônica), de HOMO para LUMO fazendo com que a molécula do DHHB aumente a torção dos anéis para fora do plano em aproximadamente 20° sendo este um mecanismo de conversão

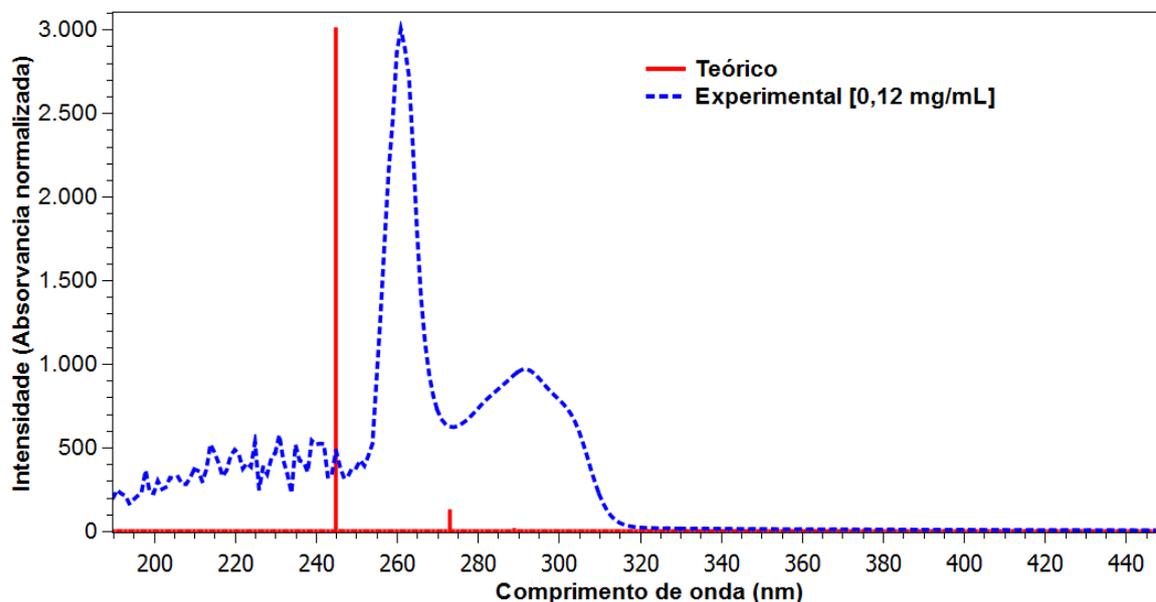
interna de energia e posteriormente retorne a conformação original (S_0). Já [Shamoto et al. \(2017\)](#), observou também em seu estudo que há transferência inter sistemas para estado T1 em solvente polares, devido a forte fosforescência apresentada, este cruzamento inter sistemas pode ser observado no presente trabalho na transferência de densidade eletrônica entre os anéis de HOMO para LUMO. Ambos autores [Shamoto et al. \(2017\)](#) e [Kao et al. \(2021\)](#), citam o DHHB como sendo de elevada estabilidade UV devido aos mecanismos fotofísicos de extinção de energia absorvida discutidos acima.

5.2.3 Monômero de Polietileno tereftalato

A transição eletrônica do monômero do PET, foi comparada com os dados obtidos por [LaFemina e Arjavalingham \(1991\)](#) com modelo de parametrização CNDO/S3 e experimentalmente em concentração de $0,12 \text{ mg ml}^{-1}$ em ácido trifluoroacético (TFA). Os dados experimentais foram comparados com resultados obtidos por [Chen et al. \(2018\)](#) em TFA e por [Sonnenschein e Roland \(1990\)](#) em 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP).

Os espectros experimentais e transições teóricas estão demonstrados na Figura 26, as f foram normalizadas com a absorvância das amostras para melhor visualização.

Figura 26 – Espectro UV experimental e linhas de transição do Dietileno tereftalato



Fonte: Próprio Autor

Os λ máximos experimentais e as linhas de transição teóricas juntamente com os valores de energia em e^-V , f e estados excitados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores de λ e suas energias em e^-V para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos

Identificação	λ	Energia (e^-V)	f	S
Experimental	261	4,750	-	-
	292	4,246	-	-
Experimental Sonnenschein e Roland (1990)	244 ^a	5,081	-	-
	290 ^a	4,275	-	-
Experimental Chen et al. (2018)	262 ^b	4,732	-	-
	292 ^b	4,246	-	-
Teórico	244,7	5,067	0,6994	4
	273,5	4,533	0,0269	3
	288,7	4,295	0,0002	2
	292,4	4,240	1×10^{-9}	1
Teórico LaFemina e Arjavalingham (1991)	≈ 194	$\approx 6,391$	-	-
	253	4,900	-	-
	295	4,203	-	-

^a1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol; ^bÁcido trifluoroacético.

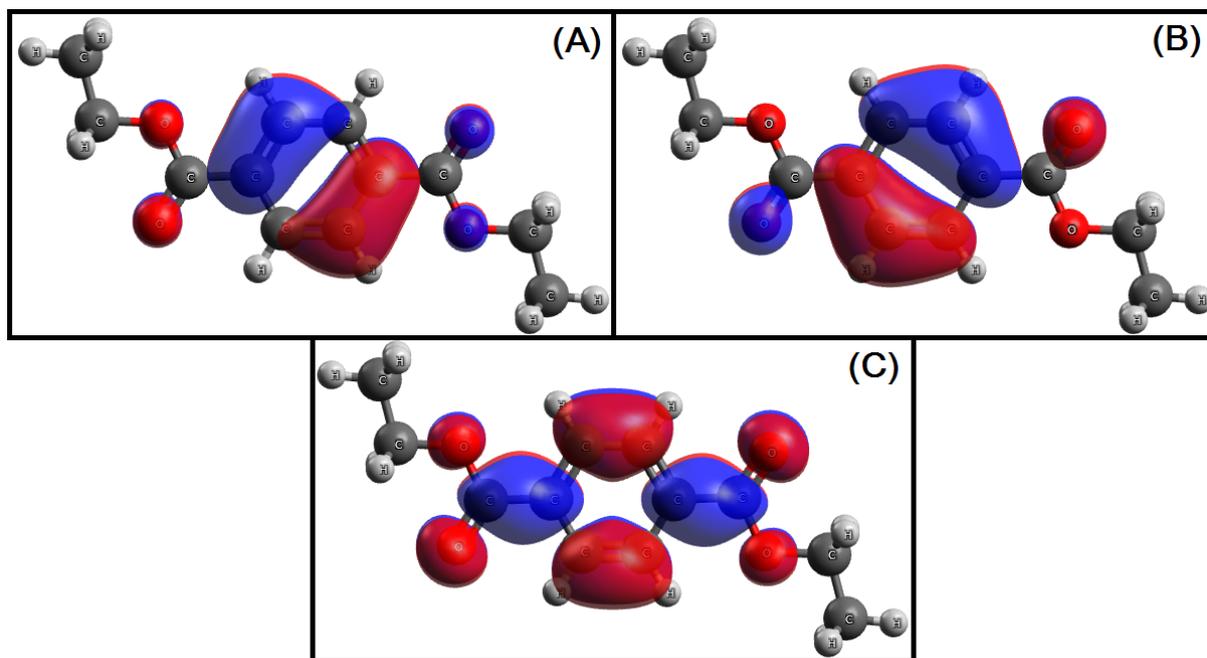
Experimentalmente na concentração de $0,12 \text{ mg mL}^{-1}$ os λ máximos respectivos obtidos foram de 261 e 292 nm, os valores obtidos experimentalmente por [Chen et al. \(2018\)](#), foram muito semelhantes com λ de 262 e 292 nm utilizando o TFA como solvente e [Sonnenschein e Roland \(1990\)](#) utilizando o solvente HFIP obteve máximos em 244 e 290 nm. O λ observado experimentalmente com solvente TFA estão de acordo com os resultados obtidos por [Chen et al. \(2018\)](#), quando comparado com [Sonnenschein e Roland \(1990\)](#) utilizando o solvente HFIP pode-se observar $\Delta\lambda = -17$ e -2 nm, apresentando assim efeito hipsocrômico do solvente.

Os λ calculados para o Dietileno tereftalato foram de 244,7 para $S4$ e 273,5 para $S3$ com f de 0,6994 e 0,0269 respectivamente, as transições calculadas apresentaram valores próximos, com erro quando comparado com TFA de $-17,3$ e $-18,5$ nm respectivamente, e quando comparado com HFIP de $+0,7$ e $-16,5$ nm, que representam erro percentual de 6,60, 6,34, 0,29 e 5,69, quando comparado as variações em e^-V com os resultados experimentais obteve-se um erro de 0,317 e 0,014 para $S4$ e 0,287 e 0,278 para $S3$, mas erros menores que 0,5 são considerados bons.

[LaFemina e Arjavalingham \(1991\)](#) obteve resultados mais satisfatórios utilizando uma metodologia diferente da apresentada no presente trabalho, utilizando parametrização CNDO/S3 a partir de dados experimentais, os λ calculado foram de 253 e 295 nm.

A avaliação teórica da transição eletrônica do Dietileno tereftalato foi comparada com os dados obtidos por [LaFemina e Arjavalingham \(1991\)](#), utilizando parametrização CNDO/S3 a partir de dados experimentais e com a literatura. A Figura 27 demonstra os principais orbitais envolvidos nas transição eletrônica.

Figura 27 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pelas transições $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$; (A) Homo -1, (B) Homo, (C) Lumo.



Fonte: Próprio Autor

A transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_3$, ocorre em maior peso em contribuição dos orbitais de fronteira $HOMO \rightarrow LUMO$ e $HOMO -1 \rightarrow LUMO$, com peso nas contribuições respectivas de 53 e 29 %. A transição eletrônica $S_0 \rightarrow S_4$, ocorre em maior peso em contribuição dos orbitais de fronteira $HOMO -1 \rightarrow LUMO$ e $HOMO \rightarrow LUMO$, com peso nas contribuições respectivas de 57 e 31 %, pôde se observar na Figura 27 que os orbitais de fronteira HOMO e HOMO -1 possuem coeficiente de distribuição de densidade eletrônica semelhantes, distribuída principalmente sobre o anel benzênico diretamente sobre os trios dos átomos de carbono divididos em dois lóbulos, e com as superfícies nodais distribuídas entre os planos dos anéis, indicando características de orbital π , contudo ambos orbitais apresentam em menor proporção, distribuição eletrônica sobre os O da carbonila e o orbital HOMO -1 possui pequena distribuição sobre o O do éster, ambas as distribuições sobre o O apresentam características de orbitais n dos pares de e^- isolados.

O orbital LUMO possui o coeficiente de densidade eletrônica distribuída principalmente no anel fenílico, os planos nodais estão distribuídos entre os carbonos formado por 4 lóbulos características de orbital π^* do anel aromático, é também observado uma interação l entre os orbitais π^* da carbonila e do anel entre os carbonos $C7$ e $C8$, é possível observar um nódo entre os C e os O da carbonila indicando também características de um orbital π^* , o O do grupamento éster possui uma pequena densidade eletrônica proveniente e^- isolados que ajuda na estabilização do orbital π^* da carbonila.

Com os resultados observados conclui-se que a transição de menor energia $S_0 \rightarrow S_3$ e

a de maior energia $S0 \rightarrow S4$ são majoritariamente do tipo π do anel benzênico, com interação a n dos e^- isolados dos grupos carbonila e éster, sendo então $\pi a(n) \rightarrow \pi^* a(n)$. A Figura 27 indica por meio do orbital LUMO que o excedente de energia absorvido do estado $S3$ e $S4$ é suprido pela deficiência da densidade de e^- do carbono C da carbonila.

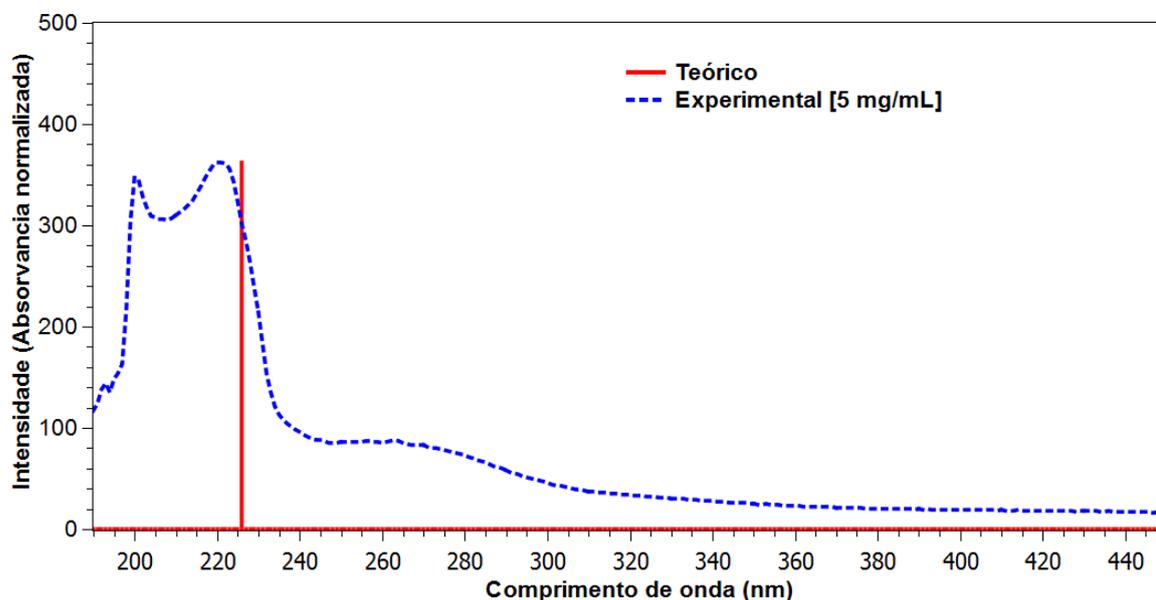
LaFemina e Arjavalingham (1991), descreve em seu trabalho as transições em 4,2 e 4,9 e^-V , que é equivalente ao $S3$ e $S4$ do presente trabalho, como sendo $\pi \rightarrow \pi^*$, o mesmo descreve apenas o orbital majoritário das transições, estes sendo em 4,2 e^-V HOMO \rightarrow LUMO e em 4,9 HOMO -1 \rightarrow LUMO e seus coeficientes de densidade eletrônica foram muito semelhantes aos encontrados no presente trabalho.

5.2.4 Monômeros Poli Vinil Butiral (terpolímero)

A transição eletrônica do monômero do PVB, foi comparada com os dados experimentais em concentração de 5,0 $mg\ ml^{-1}$ em etanol. Os dados experimentais foram comparados com resultados obtidos por EBRAHEEM et al. (1999).

Os espectros experimentais e transições teóricas estão demonstrados na Figura 28, as f foram normalizadas com a absorvância das amostras para melhor visualização.

Figura 28 – Espectro UV experimental e linhas de transição do PVB.



Fonte: Próprio Autor

Os λ máximos experimentais e as linhas de transição teóricas juntamente com os valores de energia em e^-V , f e estados excitados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de λ e suas energias em e^{-V} para os resultados teóricos e experimentais e as f e estados excitados para os resultados teóricos

Identificação	λ	Energia (e^{-V})	f	S
Experimental	199	6,230	-	-
	220	5,636	-	-
	263	4,714	-	-
Experimental EBRAHEEM et al. (1999)	188 ^a	6,595	-	-
	230 ^a	5,391	-	-
	275 ^a	4,508	-	-
Teórico	183,1	6,771	0,0156	3
	189,0	6,560	0,0075	2
	225,7	5,493	0,0009	1

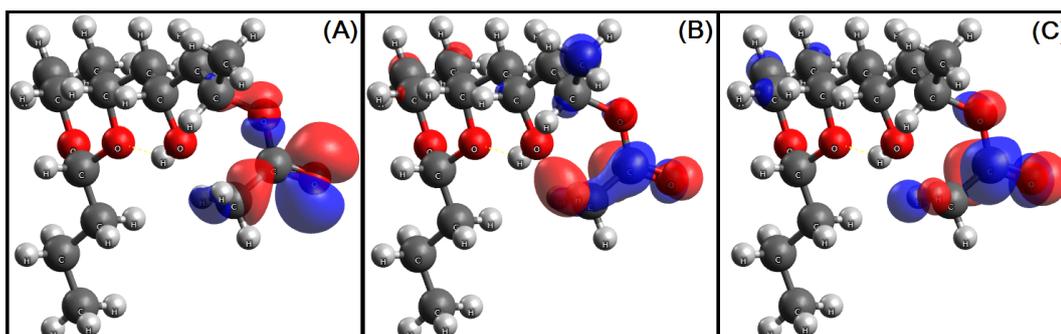
^aFilme.

Experimentalmente na concentração de $5,0 \text{ mg mL}^{-1}$ os λ máximos obtidos foram de 199, 220 e 263 nm, os valores obtidos experimentalmente por EBRAHEEM et al. (1999), foram muito semelhantes com λ de 188, 230 e 275 nm utilizando o n-butanol como solvente e após secagem avaliou filmes de aproximadamente 0,22 mm.

Os λ observados experimentalmente com solvente etanol estão muito próximo dos resultados obtidos por EBRAHEEM et al. (1999), possivelmente a variação no resultado observado foi devido a utilização do etanol como solvente e EBRAHEEM et al. (1999) ter avaliado o filme propriamente dito.

O λ calculado para o PVB foi de 225,7 para $S1$ com f de 0,0009, a transição calculada apresentou valor próximo, com erro quando comparado com etanol de 5,7 nm, e quando comparado com o filme de -4,3 nm, que representam erro percentual de 2,59 e 1,87 respectivamente, quando comparado as variações em e^{-V} com os resultados experimentais obteve-se um erro de 0,143 e 0,102, mas erros menores que 0,5 são considerados bons.

A avaliação teórica da transição eletrônica do PVB foi comparada com os dados obtidos com a literatura. A Figura 29 demonstra os principais orbitais envolvidos nas transição eletrônica.

Figura 29 – Representação dos orbitais moleculares de fronteiras responsáveis pela transição $S0 \rightarrow S1$; (A) Homo, (B) Lumo +1, (C) Lumo +2.

Fonte: Próprio Autor

A transição eletrônica $S0 \rightarrow S1$, ocorre em maior peso em contribuição dos orbitais de fronteira $HOMO \rightarrow LUMO +1$ e $HOMO \rightarrow LUMO +2$, com peso nas contribuições respectivas de 61 e 29 %. Pôde se observar na Figura 29 que o orbital de fronteira HOMO possui coeficiente de densidade eletrônica distribuída principalmente sobre o O da carbonila, apresentando características de orbital n dos pares de e^- isolados.

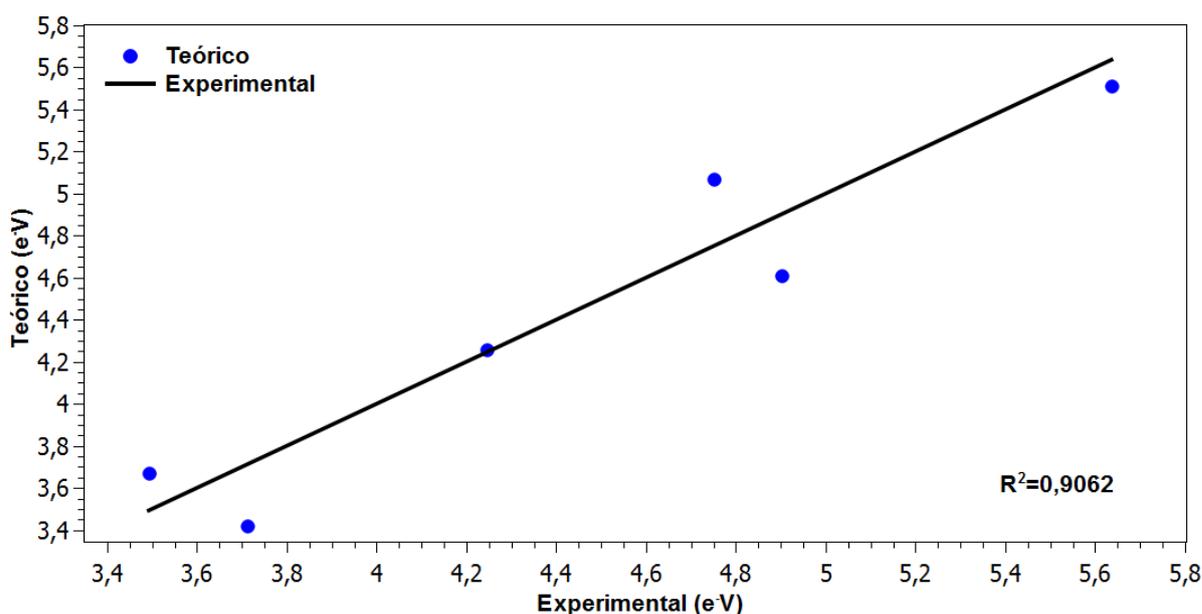
Também foi observado na Figura 29 que os orbitais $LUMO +1$ e $LUMO +2$ possuem coeficiente de distribuição de densidade eletrônica semelhantes, distribuídos principalmente sobre a carbonila. É possível observar um nódo no plano e entre o C e o O da carbonila indicando características de orbital π^* . O O do grupamento éster possui uma pequena densidade eletrônica proveniente dos pares isolados de e^- (n), que auxilia na estabilização do orbital π^* da carbonila.

Com os resultados observados, conclui-se que a transição $S0 \rightarrow S1$ é majoritariamente do tipo $n \rightarrow \pi^*$ com uma interação a do orbital n dos pares isolados de e^- do O do grupo éster, sendo então $n \rightarrow \pi^*a(n)$.

5.3 Avaliação da acurácia do modelo proposto para os cálculo DT-DFT em relação a transição eletrônica

Após feita a comparação dos λ máximos experimentais, transições teóricas e consequentemente os valores em e^-V no item 5.2, a partir dos valores de e^-V é possível construir uma representação gráfica para correlacionar o ajuste e acurácia do modelo conforme Figura 30.

Figura 30 – Representação dos valores de e^-V teóricos *versus* experimentais.

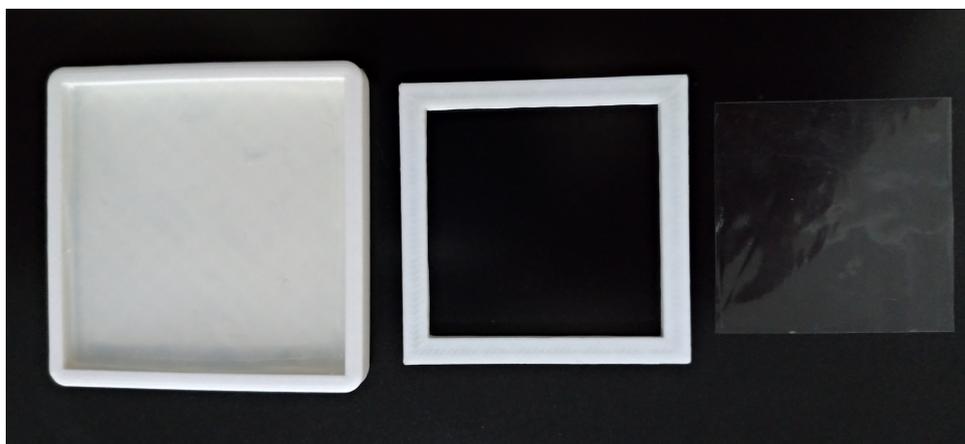


O modelo proposto para otimização de geometria e posterior cálculos de transição UV-VIS obteve-se um valor de R^2 0,91, conforme demonstrado na Figura 30. Segundo Hinkle, Wiersma e Jurs (2003), valores de $R^2 > 0,90$ deve-se interpretar como uma correlação muito alta. Podemos dizer então, que o modelo proposto possui uma correlação adequada, demonstrando robustez e confiabilidade também nos dados para avaliação dos orbitais de fronteira.

5.4 Corpos de prova

Após a preparação dos corpos de prova conforme item 4.2.4, e retirada as irregularidades das bordas, os corpos de prova tiveram aparência semelhantes a demonstrada na Figura 31.

Figura 31 – Foto de um gabarito onde a solução polimérica foi depositada, gabarito de corte para retirada das irregularidades das bordas e filme finalizado (Filme de PVB com absorvedores UV de $40 \mu\text{L cm}^{-2}$).



Fonte: Próprio Autor.

5.5 Espessura dos filmes

Após a preparação dos corpos de prova, conforme item 4.2.4, foi obtido os resultados de espessura do filme de PVB e filme sobreposto PET/PVB conforme Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 – Espessuras dos filmes de PVB.

Id ^a		20 $\mu\text{L cm}^{-2}$ (a)			40 $\mu\text{L cm}^{-2}$ (b)			60 $\mu\text{L cm}^{-2}$ (c)		
F ^b	P ^c	AM ^d 1	AM 2	AM 3	AM 1	AM 2	AM 3	AM 1	AM 2	AM 3
0	1	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
	2	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
	3	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
	4	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03
	5	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04
	M ^e	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
	DPR ¹	0,005	0,006	0,005	0,005	0,007	0,006	0,000	0,005	0,006
	DPR ²		0,005			0,006			0,004	
1	1	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03
	2	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04
	3	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
	4	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
	5	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04
	M	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
	DPR ¹	0,006	0,005	0,006	0,005	0,008	0,007	0,005	0,005	0,006
	DPR ²		0,005			0,006			0,005	

Espessura (mm)

^aIdentificação; ^bFilme; ^cPonto; ^d Amostra; ^e Média; ¹ DPR AM; ² DPR ($\mu\text{L cm}^{-2}$).

Tabela 15 – Espessuras dos filmes sobrepostos de PET/PVB.

Id ^a		20 $\mu\text{L cm}^{-2}$ (a)			40 $\mu\text{L cm}^{-2}$ (b)			60 $\mu\text{L cm}^{-2}$ (c)		
F ^b	P ^c	AM ^d 1	AM 2	AM 3	AM 1	AM 2	AM 3	AM 1	AM 2	AM 3
0	1	0,24	0,23	0,24	0,25	0,24	0,26	0,27	0,26	0,26
	2	0,24	0,24	0,22	0,26	0,25	0,25	0,26	0,27	0,28
	3	0,24	0,24	0,22	0,25	0,25	0,25	0,28	0,27	0,27
	4	0,22	0,23	0,24	0,26	0,24	0,25	0,26	0,28	0,26
	5	0,22	0,22	0,23	0,25	0,26	0,25	0,26	0,27	0,27
	M ^e	0,23	0,23	0,23	0,25	0,25	0,25	0,27	0,27	0,27
	DPR ¹	0,011	0,008	0,010	0,005	0,008	0,004	0,009	0,007	0,008
	DPR ²		0,009			0,006			0,008	
1	1	0,24	0,24	0,23	0,26	0,26	0,25	0,27	0,27	0,27
	2	0,25	0,23	0,23	0,26	0,24	0,23	0,27	0,26	0,28
	3	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,27	0,26	0,27
	4	0,23	0,23	0,22	0,24	0,25	0,24	0,27	0,27	0,27
	5	0,23	0,23	0,23	0,25	0,25	0,25	0,28	0,27	0,27
	M	0,23	0,23	0,23	0,25	0,25	0,24	0,27	0,27	0,27
	DPR ¹	0,011	0,004	0,004	0,010	0,008	0,008	0,004	0,005	0,004
	DPR ²		0,007			0,009			0,005	

Espessura (mm)

^aIdentificação; ^bFilme; ^cPonto; ^d Amostra; ^e Média; ¹ DPR AM; ² DPR ($\mu\text{L cm}^{-2}$).

O F0-a, b e c apresentaram desvio padrão relativo (DPR) equivalente a 25, 20 e 10 %, respectivamente, da espessura do filme. O F1-a, b e c apresentaram DPR equivalente a 25,

20 e 12,5 %, respectivamente, da espessura do filme.

O F0P-a, b e c apresentaram DPR equivalente a 3,9, 2,4 e 3 %, respectivamente, da espessura do filme. O F1P-a, b e c apresentaram DPR equivalente a 3, 3,6 e 1,8 %, respectivamente, da espessura do filme.

Pode-se observar através dos resultados da Tabela 14, que a variação do DPR da espessura, da triplicata dos filmes possui uma tendência, diminui com o aumento da espessura. Os resultados apresentados na Tabela 15, demonstram que não houve tendência nas variações dos DPRs das espessuras dos filmes de PET/PVB, demonstrando uma distribuição no DPR. O DPR nos pontos amostrais para os filmes PVB e PET/PVB podem ser decorrente da estufa não estar perfeitamente nivelada, ocasionando diferenças na espessura do corpo de prova. Contudo, o DPR médio dos pontos amostras divergiu pouco, pois através do teste de ANOVA fator único, obteve-se p-valor de 0,26 e 0,05, respectivamente, que são $\geq 0,05$, demonstrando que não há diferença significativa nos resultados.

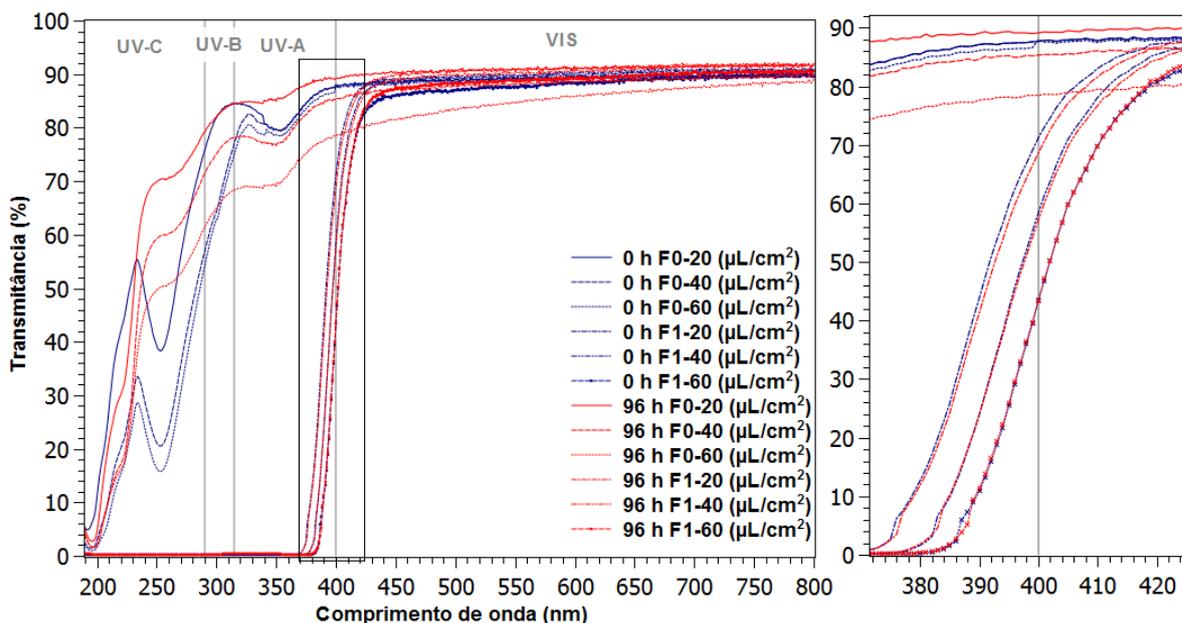
5.6 Capacidade e estabilidade do filme em conter a radiação

Após a preparação dos corpos de prova, conforme item 4.2.4, foram analisadas as T dos filmes antes e após o período de 96 horas na câmara de fotoestabilidade.

Os filmes utilizados foram os mesmos do item 5.5 das tabelas 14 e 15. Os filmes de PVB utilizados para o presente teste foram F0-a, b e c as amostras 1, 3 e 1 respectivamente, para F1-a, b e c, as amostras 2, 1 e 1, respectivamente, para os filmes de PET/PVB foram utilizados F0P-a, b e c, as amostras 2, 1 e 3, respectivamente e para F1P-a, b e c as amostras 2, 3 e 2, respectivamente.

Os resultados obtidos para o filme de PVB e PET/PVB, estão representados nas figuras 32 e 33, respectivamente.

Figura 32 – Transmitância dos filmes de PVB antes e após a câmara de fotoestabilidade.



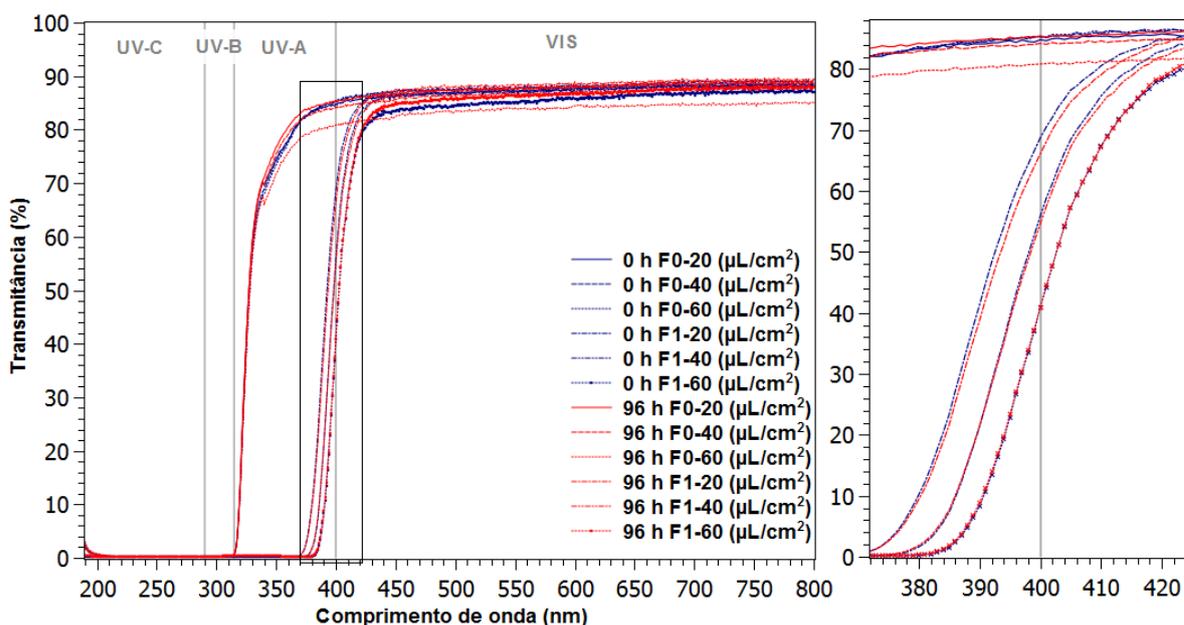
Fonte: Próprio Autor

Pôde ser observado que para os filmes F0-a, b e c na condição de 96 horas, quando comparados visualmente com os filmes 0 hora, verificou-se diferenças nas intensidades de T em toda a região UV, mas com maior destaque na região do UV-A em aproximadamente 250 nm, de modo que na condição de 0 hora apresenta uma banda de T nesta região, a qual não observa-se na condição de 96 horas. Observa-se também, que em 96 horas o F0-c apresentou uma T menor que os demais filmes na região do VIS apresentando T inicial nesta região de 79 % e quando em 0 hora apresentou T de 87 %. Os F1-a, b e c, não apresentaram diferenças na T quando comparado os tempos 0 e 96 horas.

A transição entre aproximadamente 0 a 80 % de T para os filmes F1-a, b e c, apresenta as respectivas faixas de λ de 377 a 406, 383 a 411 e 387 a 418 nm, com passagem pela região do VIS em 69, 57 e 43 % de T .

Todos os filmes, exceto o F0-c, apresentaram T na região do VIS com média entre 88 a 91 %.

Figura 33 – Transmitância dos filmes de PET/PVB antes e após a câmara de fotoestabilidade.



Fonte: Próprio Autor

Pôde-se observar que os filmes F0P-a, b e c, apresentaram perfil de T semelhantes em 0 e 96 horas, com aproximadamente 0 de T na região do UV-A e UV-B. Os F1P-a, b e c não apresentaram diferenças na T quando comparado os tempos 0 e 96 horas.

A transição entre aproximadamente 0 a 80 % de T para os filmes F1P-a, b e c, apresentou as respectivas faixas de λ de 377 á 409, 383 á 415 e 388 á 422 nm com passagem pela região do VIS em 67, 65 e 41 %.

Todos os filmes apresentaram T na região do VIS com média entre 85 á 89 % de T . Os filmes de PVB e PET/PVB com absorvedores UV, não apresentaram diferenças na T nas condições de 0 e 96 horas, ou seja, não diminuiram a intensidade de T e nem a faixa de λ de proteção UV, indicando que os filmes são estáveis a radiação UV, ao menos pelo período da condição testada. Observou-se que os filmes PVB mesmo sem o substrato PET, possui elevada proteção UV em praticamente todo seu espectro.

As T dos filmes PVB e PET/PVB, obtiveram médias ≥ 85 %, logo, uma elevada T . Possivelmente, não foram atingidos valores maiores devido ao processo de *casting* apresentar uma rugosidade inerente ao material, devido ao processo de secagem do solvente.

Os filmes com a adição de absorvedores não apresentaram proteção UV em todo seu espectro. A faixa de proteção total variou do λ de 377 á 388 nm que representa 94 a 97 % de proteção da faixa de radiação testada (190 á 400 nm), e proteção parcial de 41 a 69 % de T em 100 % da radiação UV testada (até 400 nm). Os filmes também tiveram uma pequena absorção na região do VIS que variaram na faixa de 406 á 422 nm começando a partir da faixa de proteção parcial da radiação UV, até 80 % de T , o que pode apresentar aspectos levemente

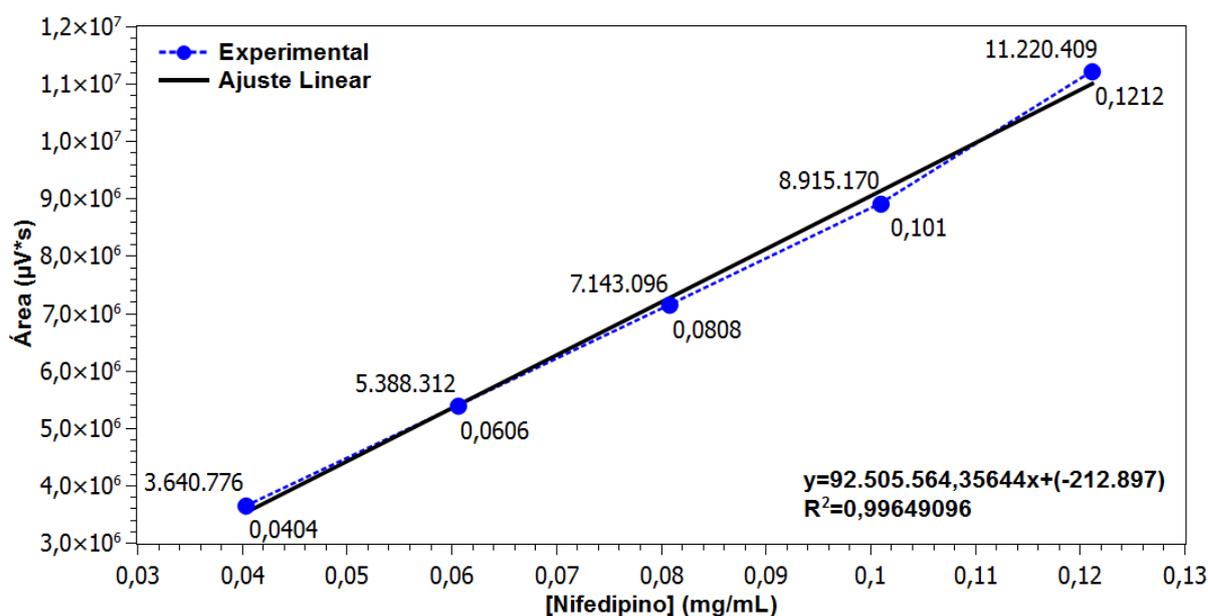
amarelado nos filmes.

Zeng et al. (2010), em seu trabalho utilizando ZnO 1 % em peso de ZnO/PVB , utilizou um processo de dispersão de nano partículas de ZnO em uma fase de PVB e etanol, com formação de filme por extrusão e posteriormente o filme acondicionado entre lamina de quartzo com aderência do filme sobre pressão e temperatura, o qual obteve resultados de proteção total da radiação UV em aproximadamente 363 nm que representa 82 % da faixa de radiação UV e proteção parcial em até 80 % de T em aproximadamente 384 nm que representa 92 % da faixa de radiação UV. Este, obteve também alta T , acima de 87 % com aumento próximo de 100 % a partir de 500 nm .

5.7 Avaliação do filme como embalagem fotoprotetora através da fotoestabilidade do NIF

A concentração para a curva de calibração de NIF foi determinada em testes prévios a este experimento. A curva de calibração com equação da reta e o valor de coeficiente de determinação linear (R^2) estão representados na Figura 34. Para a avaliação do teste foram utilizadas as mesmas amostras de PET/PVB que as do item 5.6. A eficiência do material como envoltório intermediário ou como embalagem de um produto foi mensurada a partir do decaimento da concentração de NIF decorrente da fotodegradação. Os resultados obtidos para os filmes nos tempos amostrais estão demonstrados na Tabela 16. Para uma melhor visualização dos resultados foi plotado um gráfico da concentração de NIF em percentual pelo tempo amostral, conforme representado na Figura 36.

Figura 34 – Curva de calibração de NIF.

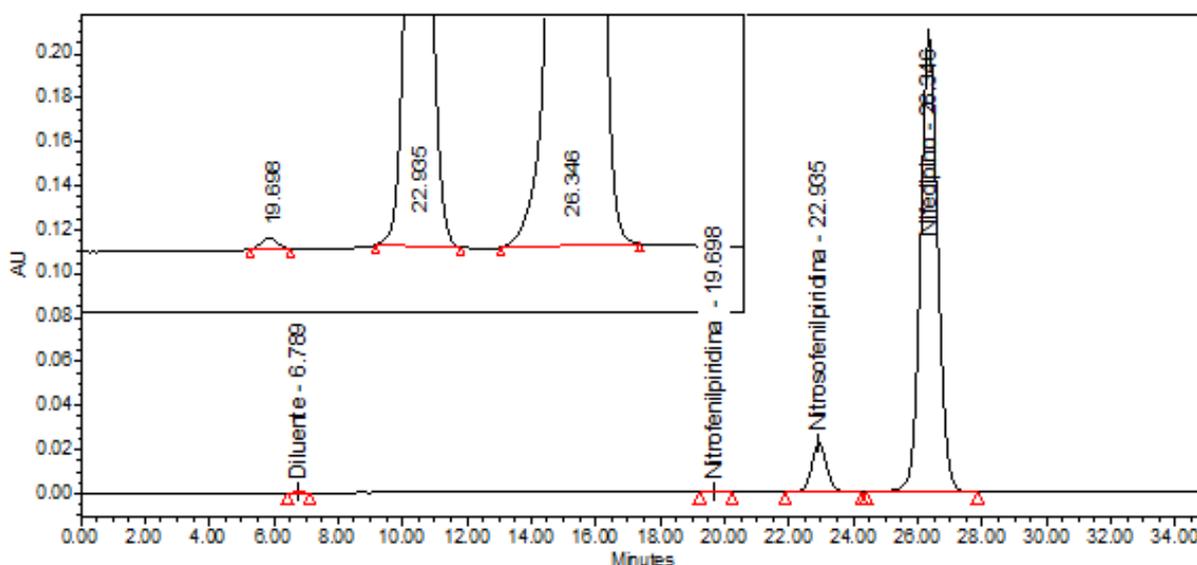


Fonte: Próprio Autor

A faixa de concentração contemplada pela curva analítica foi de 0,0404 a 0,1212 mg mL⁻¹. Visualmente a curva se mostrou linear, sendo comprovado com o R² de 0,996, demonstrando que o fator resposta tem uma relação linear adequada (> 0,990). Avaliou-se também a homocedasticidade das variâncias pelo método de Breusch Pagan, o qual apresentou p-valor de 0,0574, logo, têm-se um modelo homocedástico. A relação s/n para a menor concentração da curva foi de 7382. Na concentração equivalente a 100 % (0,1010 mg mL⁻¹) o fator de cauda foi de 0,97 e pratos teóricos de 10796. Os valores de *purity angle* e *purity threshold* foram de 0,046 e 0,216, respectivamente, demonstrando pureza espectral.

O tempo de retenção das amostras testes apresentaram o mesmo tempo de retenção dos respectivos padrões, confirmando a identidade da das moléculas. Todas amostras testes apresentaram valores de *purity angle* menores que os do *purity threshold*, no pico referente ao NIF. As amostras testes a partir do tempo amostral 30 min, apresentaram os mesmos picos da amostra F1P-c, conforme cromatograma apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Cromatograma da solução teste do filme de 60 μL cm⁻² de PET/PVB com absorvedores.



Fonte: Próprio Autor

Conforme demonstrado na Figura 35, os tempos de retenções das substâncias NITS, NITF e NIF foram de 19,7, 22,9 e 23,4 min, respectivamente, com resolução entre as impurezas NITS e NITF de 5,81 e resolução entre a impureza NITF e NIF de 2,24.

Os resultados da fotoestabilidade dos filmes sobrepostos de PET/PVB, da amostra zero e amostra controle, estão expressos na Tabela 16.

Tabela 16 – Avaliação do filme como embalagem fotoprotetora

TA ^a (min)	AM ^b	Filme 0 ($\mu\text{L cm}^{-2}$)			Filme 1 ($\mu\text{L cm}^{-2}$)			Zero	Controle
		20	40	60	20	40	60		
0	1							0,1008	
	2							0,1010	
30	1	0,0903	0,0903	0,0894	0,0899	0,0942	0,0974	0,0913	0,1001
	2	0,0901	0,0907	0,0904	0,0923	0,0932	0,0968	0,0909	0,1007
90	1	0,0785	0,0783	0,0777	0,0798	0,0828	0,0879	0,0770	0,0938
	2	0,0782	0,0790	0,0789	0,0824	0,0870	0,0928	0,0767	0,0972
150	1	0,0711	0,0726	0,0703	0,0740	0,0770	0,0822	0,0699	0,0891
	2	0,0706	0,0713	0,0719	0,0736	0,0780	0,0808	0,0704	0,0912

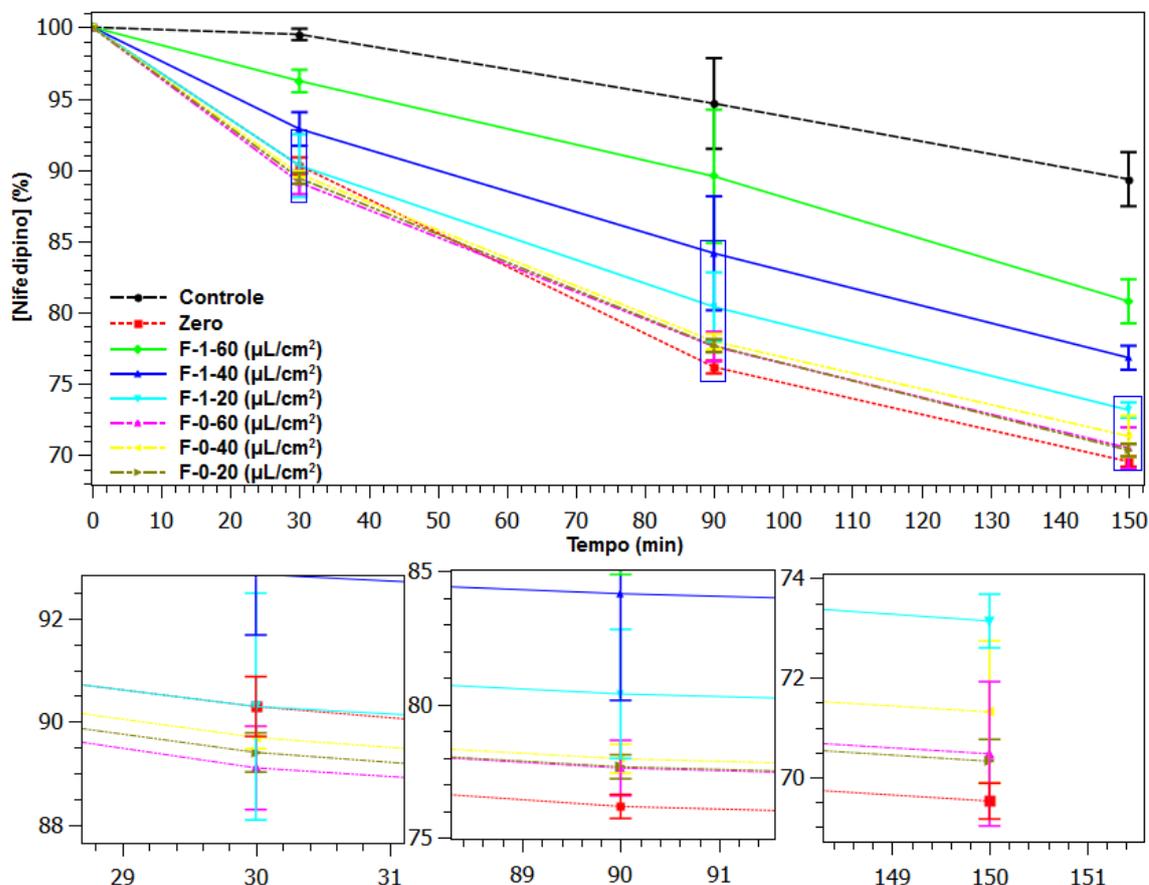
[Nifedipino] (mg mL^{-1})

^aTempos de Amostragem; ^bAmostra.

Conforme demonstrado na Tabela 16, todos os resultados obtidos ficaram dentro da faixa contemplada na curva analítica e a variação das soluções teste foi de 0,20 a 4,68 %.

Para uma melhor visualização dos resultados, foi plotado um gráfico em percentual com a média dos resultados da Tabela 16, sendo os limites superior e inferior os valores obtidos pela variação das amostras 1 e 2, conforme Figura 36.

Figura 36 – Fotoestabilidade do nifedipino nos filmes de PET/PVB.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 36, demonstra que o decaimento da concentração de NIF na amostra, no tempo amostral de 150 min, foram de 30,5 % para zero (sem filme), já a amostra controle foi de 10,7 %. As amostras F0P-a, b e c tiveram um decaimento entre 29,7 á 28,7 % e as amostras F1P-a, b e c decaimentos de 26,9, 23,2 e 19,2 %, respectivamente.

O decaimento da amostra controle pode ter ocorrido devido a degradação térmica do NIF. Meshram, Mehta e Mishra (2018) em seu trabalho, avaliou a degradação forçada do NIF e lidocaina em creme, entre as condições de degradação estava a térmica em solução á 150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de NIF em 80 °C por duas horas, os resultados indicaram que houve um decaimento de 11,7 % em comparação a amostra controle. Logo, os resultados encontrados no presente trabalho, indica uma degradação da amostra controle de 10,7 %, corroborando com os resultados obtidos por Meshram, Mehta e Mishra (2018).

Quando comparado as amostras F0P-a, b e c, os resultados médios demonstraram variação de 1,1 % e DPR de 0,8 %, ou seja, não apresentou diferença significativamente relevante com a variação da espessura dos filmes. Após comparadas com a amostra zero, o teste T presumindo igualdades da variância, obteve-se *p* – valor de 0,08 que é $> 0,05$, logo, os dados não foram estatisticamente significativos, deste modo não foi observado diferença entre a amostra zero e as F0P-a, b e c.

Nas amostra F1P-a, b e c, os resultados médios demonstraram variação de 7,63 % com DPR de 5 % , demonstrando assim uma diferença nas observações dos resultados com a variação da espessura. Quando comparado com a amostra zero, através do teste T presumindo igualdades da variância, obteve-se *p*-valor de 0,04 que é $< 0,05$, logo, existe uma diferença significativa entre os resultados avaliados.

Considerando que a amostra controle sofreu degradação e esta não relacionada a radiação UV, normalizou-se as concentrações no tempo amostral de 150 min como 100 %, com relação a amostra controle e obteve-se decaimento no teor para F1P-a, b e c de 18,14, 14,03 e 9,60 %, respectivamente.

Pôde ser observado que o aumento da espessura entre os filmes F1-a e b e F1-b e c, ambos de 0,02 mm, proporcionam uma proteção direta de 3,7 e 4,0 %, respectivamente e se comparados normalizando a concentração da amostra controle a proteção foi de 4,1 e 4,4 %.

Os resultados de fotoproteção provavelmente não foram melhores devido a aos λ de maior degradação do NIF serem fora da faixa de proteção completa do filme proposto no presente trabalho. Segundo Sugimoto et al. (1981). que avaliou o λ na degradação de NIF em comprimidos o comprimento de onda de maior degradação é em aproximadamente 420 nm.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho foi possível identificar e compreender as características eletrônicas que fornecem estabilidade a absorção da radiação UV nos absorvedores benzofenona e DHHB, no substrato PET e na matriz filmogênica PVB, com boa robustez avaliada através da acurácia na comparação dos dados obtidos nas transições eletrônicas.

A partir dos resultados de T dos filmes foi possível demonstrar a fotoestabilidade dos filmes de PVB com absorvedores e de PET/PVB com absorvedores no período testado.

Apesar dos filmes propostos não conter a radiação UV em seu espectro total, obteve-se resultados muito próximos ao total, com elevada T e praticamente transparente.

Pôde ser verificado a eficiência do filme de PET/PVB com absorvedores, simulando uma embalagem para NIF em solução com temperatura, intensidade de radiação UV e lux controladas, através do decréscimo do teor de NIF.

Os resultados obtidos demonstram que o filme sobreposto de PET/PVB com os absorvedores benzofenona e DHHB são eficazes em conter uma elevada parcela do espectro UV, mantendo características de um filme transparente e translucido, tornando o filme proposto promissor para uso em diversos segmentos industriais que necessitem de materiais com esta característica, dentre elas a farmacêutica.

Para tanto, o filme sobreposto de PET/PVB com absorvedores proposto, necessita de análises complementares as até aqui realizadas para que este esteja disponível no mercado, tais como a força de adesão do PVB com absorvedores ao PET, como também a avaliação da temperatura de transição vítrea se utilizado como material de embalagem termo formado, análise de refletância do filme para obter informações mais detalhadas sobre a translucides do material proposto e até mesmo avaliar técnicas mais modernas de formação de filme como, por exemplo, o *spin coating* e extrusão.

Referências

- AHMAD, I. et al. Photostability and photostabilization of drugs and drug products. **International Journal of Photoenergy**, Hindawi, v. 2016, 2016. Citado na página 34.
- BAILEY, M. The crystal structure of diethyl terephthalate. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 2, n. 2, p. 120–126, 1949. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.
- BRASIL. **Vocabulário Controlado de Formas Farmacêuticas, Vias de Administração e Embalagens de Medicamentos**. 1^a edição. ed. [S.l.], 2011. Citado na página 23.
- BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, (iupac recommendations 2006). **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 79, n. 3, p. 293–465, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- CANEVAROLO, J. S. V. **Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. second. [S.l.]: Artiber, 2006. v. 1. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- CARDOSO, W. d. S. et al. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, SciELO Brasil, 2005. Citado na página 23.
- CASTRO, G.; BLANCO, S.; GIORDANO, O. Uv spectral properties of benzophenone. influence of solvents and substituents. **Molecules**, Molecular Diversity Preservation International, v. 5, n. 3, p. 424–425, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 46, 47 e 49.
- CHEN, X. et al. Aggregation-induced dual emission and unusual luminescence beyond excimer emission of poly (ethylene terephthalate). **Macromolecules**, ACS Publications, v. 51, n. 21, p. 9035–9042, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. S. **Análise instrumental**. [S.l.]: Interciência, 2000. Citado na página 25.
- COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2011. Citado na página 32.
- CORRÊA, B. A. M. **MODELAGEM MOLECULAR, DOCKING E ESTUDOS TEÓRICOS DO ESPECTRO ELETRÔNICO DE ABSORÇÃO DE DERIVADOS DA BENZOFE-NONA**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. Citado 12 vezes nas páginas 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 41, 42, 46, 47 e 49.
- CUNHA, S. Topologia dos orbitais moleculares de políenos para deduzir energias relativas e avaliar aromaticidade. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 41, p. 825–832, 2018. Citado na página 48.
- DAUBENY, R. d. P.; BUNN, C. W.; BROWN, C. The crystal structure of polyethylene terephthalate. **Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 226, n. 1167, p. 531–542, 1954. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.

DIAS, J. J. T. Espectroscopia molecular: fundamentos, métodos e aplicações. **Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian**, 1986. Citado na página 29.

EBRAHEEM, S. et al. National centre for radiation research and technology, cairo, egypt. **Techniques for high dose dosimetry in industry, agriculture and medicine**, p. 71, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 57.

FERNANDES, F. F. et al. Investigação do processo de fotodegradação em compostos ativos de filtros solares através das técnicas de absorção uv-vis, ftir e tensiometria óptica. Universidade Federal de Alagoas, 2013. Citado na página 25.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química nova**, SciELO Brasil, p. 153–158, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 27 e 28.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of food science**, Wiley Online Library, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993. Citado na página 23.

GRANIZO, P. E. R. **Avaliação da fotoestabilidade de acetazolamida e loratadina e da capacidade de fotoproteção de seus complexos com ciclodextrinas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 25, 33, 34 e 38.

HINKLE, D. E.; WIERSMA, W.; JURIS, S. G. **Applied statistics for the behavioral sciences**. [S.l.]: Houghton Mifflin College Division, 2003. v. 663. Citado na página 59.

JESUS, S. M. B. d. **Filmes de base polimérica reforçados com fibras celulósicas para aplicações na indústria alimentar**. Dissertação (Mestrado), 2016. Citado na página 23.

JÚNIOR, A. S. **Produção do poli (tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados**. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de . . . , 2010. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

KAO, M.-H. et al. Influence of the solvent environment on the ultrafast relaxation pathways of a sunscreen molecule diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 125, n. 2, p. 636–645, 2021. Citado 5 vezes nas páginas 49, 50, 51, 52 e 53.

KUTZKE, H. et al. Metastable β -phase of benzophenone: independent structure determinations via x-ray powder diffraction and single crystal studies. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 56, n. 3, p. 486–496, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 42.

LAFEMINA, J. P.; ARJAVALINGAM, G. Photophysics of poly (ethylene terephthalate): ultraviolet absorption and emission. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 95, n. 2, p. 984–988, 1991. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 56.

LEITÃO, E. P. T. **Síntese e caracterização das propriedades fotofísicas de flavononas**. Tese (Doutorado) — FCT-UNL, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

LUNA, C. et al. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67–80, 2015. Citado na página 16.

MANO, E. B.; MENDES, L. Introdução a polímeros, 2^a edição. **Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo**, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 20.

MESHARAM, D. B.; MEHTA, K.; MISHRA, P. Stability indicating analytical method for the simultaneous estimation of lidocaine and nifedipine in the combined dosage form. **Der Pharma Chem**, v. 10, p. 60–66, 2018. Citado na página 67.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. d. A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo para elaboração de biofilmes. **Área de Informação da Sede- Artigo em periódico indexado (ALICE)**, SciELO Brasil, 2000. Citado na página 23.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

NASCIMENTO, L. F. do; SANTOS, E. P. dos; AGUIAR, A. P. de. Fotoprotetores orgânicos: Pesquisa, inovação e a importância da síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 190–223, 2014. Citado na página 26.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. Citado na página 20.

OLABISI, O.; ADEWALE, K. **Handbook of thermoplastics**. [S.l.]: CRC press, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 18, 21, 22, 23 e 26.

ORTOLAN, A. O. **Apostila de práticas de química computacional**. Dissertação (B.S. thesis) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 33.

PAULA, R. de. **Aplicação de uma cumarina como sonda fluorescente e caracterização fotofísica e espectroscópica de três análogos de psoraleno em meios homogêneo e microheterogêneo**. Tese (Doutorado) — Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Uberlândia . . . , 2012. Citado na página 29.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. [S.l.]: Cengage Learning, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 52.

PEREIRA, D. A. C.; FERREIRA, L. A. Blister farmacêutico: A influência da cor e dos tipos de filmes no acondicionamento de medicamentos. **Visão Acadêmica**, v. 17, n. 3, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 24.

PEREIRA, D. H. et al. Novas perspectivas sobre o papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo da reatividade química: Uma revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 2, p. 425–453, 2016. Citado na página 33.

QRA, D. S. Q. R. A. Scientific committee on consumer products (sccp), opinion on diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate, 15 april 2008. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.

REJANI, P.; BEENA, B. Structural and optical properties of polyindole-manganese oxide nanocomposite. **Indian Journal of Advances in Chemical Science**, v. 2, n. 3, p. 244–248, 2013. Citado na página 33.

RODRIGUES, C. R. Processos modernos no desenvolvimento de fármacos: Modelagem molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, N, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.

- RODRIGUES, L. N. C.; FERRAZ, H. G. Embalagem farmacêutica tipo blister: escolha de um filme adequado para fármacos sensíveis à umidade. **Revista Analytica**, n. 28, p. 80–86, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- SANCHEZ, E. M. S. et al. Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do abs para fins de reciclagem. **Polímeros**, SciELO Brasil, 2003. Citado na página 24.
- SANT, C. M. R. et al. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Revista Virtual de Química**, v. 1, n. 1, p. 49–57, 2009. Citado na página 32.
- SANTANA, G. M. d. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos baseados em agarose com a incorporação de ciprofloxacina para utilização como novo substituto temporário de pele**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 38.
- SANTOS, H. F. O conceito da modelagem molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 4, p. 4–5, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- SANTOS, V. L. P. **Estabilidade e tempo de vida útil de fármacos e medicamentos**. Tese (Doutorado) — [sn], 2012. Citado na página 24.
- SARANTÓPOULOS, C. et al. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. **Campinas: CETEA/ITAL**, v. 1, p. 267, 2002. Citado na página 24.
- SGANZERLA.W.G.VEECK.A.P.L. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de pinhão e pectina cítrica contendo farinha da casca de goiaba serrana (*acca sellowiana*). **Instituto Federal de Santa Catarina - IFSC Campus Lages**, 2017. Citado na página 38.
- SHAMOTO, Y. et al. Photophysical properties of hexyl diethylaminohydroxybenzoylbenzoate (uvinul a plus), a uv-a absorber. **Photochemical & Photobiological Sciences**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 9, p. 1449–1457, 2017. Citado na página 53.
- SILVA, D. et al. Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações. **Revista de engenharia e tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 58–77, 2016. Citado na página 16.
- SILVA, M. P. C. d. et al. Estudo dos efeitos da incorporação de aditivos estabilizadores à radiação ultravioleta sobre as propriedades mecânicas e térmicas do polímero abs. [sn], 2014. Citado na página 25.
- SONNENSCHNEIN, M.; ROLAND, C. Absorption and fluorescence spectra of poly (ethylene terephthalate) dimers. **Polymer**, Elsevier, v. 31, n. 11, p. 2023–2026, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- SOUSA, L. P. M. **Fabrico e desenvolvimento de produtos específicos termoformados**. Tese (Doutorado), 2013. Citado na página 23.
- SUGIMOTO, I. et al. Wavelength dependency of the photodegradation of nifedipine tablets (author's transl). **Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan**, v. 101, n. 12, p. 1149–1153, 1981. Citado na página 67.
- TOSTES, J. G. Estrutura molecular: o conceito fundamental da química. **Química Nova na Escola**, v. 7, p. 17–20, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.

UNITED STATES PHARMACOPEIA. **The United States Pharmacopeial Convention**. 34. ed. [S.l.], 2011. P.325-328. Citado 3 vezes nas páginas 38, 39 e 40.

VERHOEVEN, J. Glossary of terms used in photochemistry (iupac recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, De Gruyter, v. 68, n. 12, p. 2223–2286, 1996. Citado na página 33.

WU, P.-S. et al. Effects of the novel poly (methyl methacrylate)(pmma)-encapsulated organic ultraviolet (uv) filters on the uv absorbance and in vitro sun protection factor (spf). **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, Elsevier, v. 131, p. 24–30, 2014. Citado na página 23.

ZENG, X.-F. et al. Fabrication of highly transparent zno/pvb nanocomposite films with novel uv-shielding properties. In: IEEE. **2010 3rd international nanoelectronics conference (INEC)**. [S.l.], 2010. p. 777–778. Citado na página 64.

ZHANG, G.; MUSGRAVE, C. B. Comparison of dft methods for molecular orbital eigenvalue calculations. **The journal of physical chemistry A**, ACS Publications, v. 111, n. 8, p. 1554–1561, 2007. Citado na página 33.

ZWEIFEL, H. et al. **Plastics additives handbook**. [S.l.: s.n.], 2001. Citado na página 25.